



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Desarrollo de Nanopartículas de Plata mediante Magnetron Sputtering para Aplicación en Biosensores

Máster en Ingeniería de Materiales y Fabricación

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Autor: Néstor A. Bolaños Rodríguez

Tutores: José Antonio García Lorente
Eva Gutiérrez Berasategui

Pamplona, a 17 de Junio de 2016



RESUMEN

Este proyecto tiene por objeto el estudio de los parámetros que influyen en la síntesis de nanopartículas de plata mediante *magnetron sputtering*, una tecnología con una serie de características que hacen de él un proceso fácilmente automatizable y que podría solventar las limitaciones que existen a la hora sintetizar nanopartículas a escala industrial.

Los parámetros a estudiar han sido: la potencia del sputtering, el flujo de argón, el flujo de helio, la longitud de agregación y el tiempo.

Las muestras se caracterizaron mediante microscopía electrónica (FESEM) y análisis de imagen (ImageJ) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para determinar la existencia y la densidad de partículas depositadas y su tamaño.

Las nanopartículas de plata presentan unas propiedades que las hacen aptas para distintas aplicaciones (sensores, antibactericidas, mejora de la conductividad, aplicaciones ópticas, imaging...). Como proceso de validación de las nanopartículas de plata, se estudiará su sensibilidad en un sensor según el principio *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR).

La técnica demuestra ser viable al obtener de manera exitosa nanopartículas aisladas con un diámetro medio de 10 ± 3 nanómetros de manera controlada.

LISTA DE PALABRAS CLAVE

Nanopartículas de plata

PVD (deposición física de vapor)

Magnetron sputtering

Fuente de agregados

Sensor LSPR

Índice

1. Introducción	7
2. Síntesis de Nanopartículas	10
3. Magnetron sputtering para la síntesis de nanopartículas	13
3.1 Fundamentos básicos	13
3.2 Fuente de agregados	15
4. Descripción del equipo	18
4.1 Fuente de agregados	20
5. Técnicas de caracterización	23
5.1 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo	23
5.2 Microscopio de fuerza atómica	24
5.3 Programa de análisis ImageJ	25
6. Desarrollo experimental	29
6.1 Síntesis de Nanopartículas	29
6.1.1 Influencia del flujo de argón	30
6.1.2 Influencia del flujo del helio	33
6.1.3 Influencia de la potencia	42
6.1.4 Influencia de la longitud de agregación	44
6.1.5 Evolución en el tiempo	46
6.1.6 Repetitividad del equipo	49
6.2 Estudio del sensor LSPR con nanopartículas de plata	50
6.2.1 Biosensores según el principio LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance)	50
6.2.2 Preparación de la muestra	53
6.2.3 Análisis de la sensibilidad	54
6.2.4 Resultados	56
7. Conclusiones	58
8. Bibliografía	60

1. Introducción

Las constantes necesidades de miniaturización de los dispositivos, la mejora de su eficiencia y propiedades y el desarrollo de nuevos tratamientos en el campo de la medicina conducen, entre otras cosas, a que la nanotecnología ocupe un lugar cada vez más relevante en nuestra sociedad y su dominio nos llevará con total seguridad a una nueva revolución tecnológica.

La nanotecnología se define como el estudio, síntesis y aplicación de estructuras a escala nanométrica (10^{-9} metros). Se trata de una tecnología multidisciplinar que incluye la física, la química, la biología y la ingeniería. Dentro de la misma se encuentran los nanomateriales, aquellos que tienen al menos una dimensión en el rango nanométrico (entre 1 y 100 nm) [1]. Las nanopartículas, son aquellos cuerpos con un tamaño entre 1 y 100 nm en sus tres dimensiones.

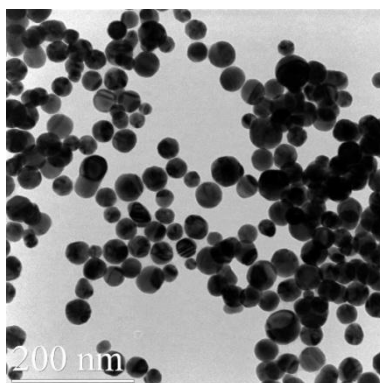


Figura 1: Aglomerado de nanopartículas vistas al microscopio electrónico de transmisión (TEM)
 (Fuente: www.imra.com)

Las nanopartículas se encuentran a medio camino entre los átomos o moléculas individuales y la materia continua, lo que las hace poseedoras de una serie de propiedades únicas. Por un lado, tienen una relación superficie-volumen más alta en comparación con la materia en bruto. Esto se traduce en una mayor superficie relativa, un mayor número de átomos en la superficie y, por tanto, en una mayor reactividad química.

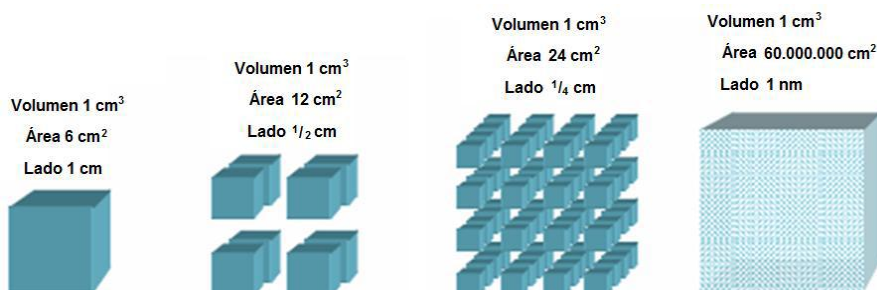


Figura 2: Comparativa entre la superficie para partículas de distinto tamaño que ocupan un mismo volumen total.
 La primera y última imagen muestran la comparativa entre las nanopartículas y el material macroscópico.
 (Fuente: Dra. Esther Campos Gómez, *Características y aplicaciones de los nanomateriales*, Sevilla 2014)

Su otra propiedad a destacar es la aparición de plasmones de superficie localizados, oscilaciones colectivas de electrones limitadas a pequeños volúmenes metálicos, debido al pequeño tamaño, al desarrollo de nanocaras cristalinas bien definidas y a la mayor proporción de átomos en la superficie en función del volumen. Este efecto permite que las nanopartículas tengan un comportamiento frente a la radiación electromagnética muy diferente al de las estructuras continuas. Esta interacción es además dependiente del tamaño, forma, composición química,... [2]

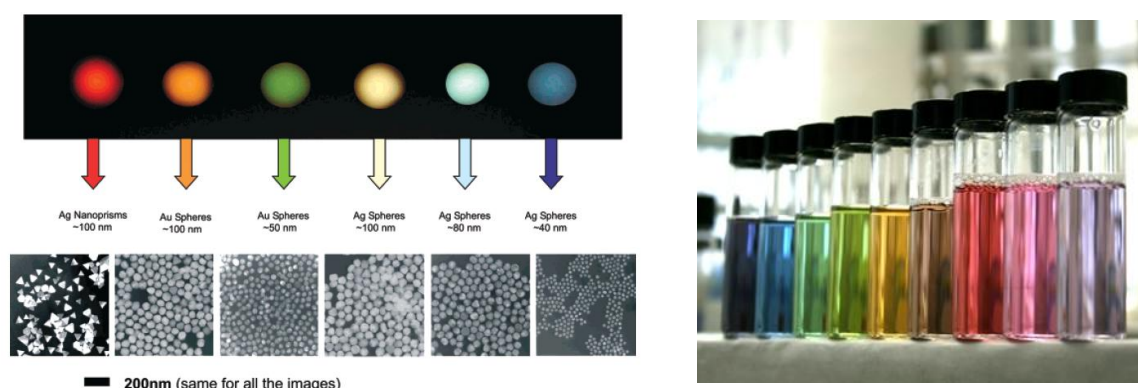


Figura 3: Coloración que adoptan las nanopartículas de plata y oro en función de su tamaño y forma (izquierda). Nanopartículas de oro en disolución (derecha). La aparición de colores diferentes a los comunes del oro y la plata ponen en evidencia un cambio en el comportamiento con la radiación electromagnética (en este caso luz visible) (Fuente: <http://szou.cos.ucf.edu/>, www.nanobiotech.uni-mainz.de)

Estas propiedades hacen que las nanopartículas resulten muy efectivas en determinados procesos [3]:

1. La mayor reactividad de las nanopartículas permitiría que nanopartículas de determinados materiales (principalmente óxidos metálicos) mejoren las capacidades de adsorción y podrían implantarse en la eliminación de sustancias nocivas en el tratamiento de aire y agua [4]. Esta propiedad también mejora las propiedades catalíticas, por lo que se está estudiando su implantación en procesos de combustión catalítica, empleando para ello los materiales utilizados hasta el momento (metales nobles [5-9] u óxidos mixtos de estructura perovskita [10][11]), procesos de fotocatalisis, catalizando reacciones de descomposición de, por ejemplo, óxidos de nitrógeno (NOx) y óxidos de azufre (SOx) [12]. Otro uso a destacar, también como catalizador, se encuentra en las pilas de hidrógeno, donde se trabaja en el uso de membranas catalíticas a base de nanopartículas metálicas, principalmente de platino y rutenio combinados con otros metales, fijados a un soporte de óxido de cerio.
2. Por otro lado, debido al fenómeno de plasmón de superficie localizado, actualmente se estudia su posible implantación en células solares (TiO₂ y ZnO en celdas sensibilizadas con colorante (DSC)[3], nanopartículas metálicas, especialmente de oro [13][14] o plata [13,15-17]), sensores biológicos [18], (las moléculas biológicas pueden ser detectadas debido a que su presencia produce un cambio en el índice de refracción cerca de la superficie metálica, que modifica el ángulo y la longitud de onda a la que se produce el efecto plasmónico [19]). Actualmente ya se vienen usando cremas de protección solar con nanopartículas de TiO₂ y de ZnO que mejoran la filtración de la radiación UV [20].

Es sin embargo en la medicina donde las nanopartículas tienen aplicaciones más prometedoras, desempeñando las siguientes funciones:

- a) Detectores de moléculas con un nivel de detección muy elevado, lo que permitiría descubrir enfermedades en su fase temprana.
- b) Propiedades antibacterianas
- c) Portadores de fármacos, con el uso de nanopartículas dirigidas, diseñadas con un tamaño, forma y composición personalizados y adecuados para cada caso concreto, que actuarían como portadoras del fármaco y lo liberarían en la zona afectada, evitando el suministro del fármaco a zonas no afectadas, minimizando los efectos secundarios y aumentando el índice terapéutico. Esto es especialmente esperanzador en los tratamientos de cáncer [21][22][23].
- d) En imagen por resonancia magnética (MRI)[24]

La gran presencia que se espera de las nanopartículas en el día a día lleva consigo la necesidad de fabricarlas en grandes cantidades, a fin de cumplir con la demanda prevista. A pesar de que existe un buen número de técnicas que han mostrado ser efectivas a nivel de laboratorio, no todas han sido capaces de reproducir nanopartículas con idénticas propiedades al intentarlo a mayor escala, cuando no resulta directamente inviable [25]. Por otro lado, a pesar de que, según datos del *nanotechnology consumer products inventory* (2014) hay 1814 productos comerciales que utilizan nanopartículas en el mercado, sólo ha sido posible la fabricación de nanopartículas de un rango muy limitado de materiales (principalmente Ag, TiO₂, SiO₂ o ZnO₂) y siempre recurriendo a métodos químicos. Estos métodos presentan una serie de inconvenientes como son su poca polivalencia (métodos diseñados para la fabricación de una determinada nanopartícula, de un determinado material,...), el uso de precursores, solventes, surfactantes o la generación de residuos que pueden ser peligrosos para el medio ambiente.

Otro gran problema es la cada vez mayor necesidad del uso de nanopartículas con un tamaño, forma y composición perfectamente definidos. Esto obliga a la monitorización de los procesos en todo momento, así como a su automatización, difíciles de implementar en los métodos químicos.

Este proyecto tiene por objeto determinar la influencia de los distintos parámetros que intervienen en el proceso de síntesis de nanopartículas de plata mediante la técnica de magnetron sputtering, una tecnología que ha demostrado ser capaz de lograr nanopartículas de alta pureza, de diferentes materiales, con un control preciso y modulable de los parámetros del proceso en un único paso y que permite una automatización total del proceso. La novedad se encuentra en que para la realización de los ensayos no se hará uso de un equipo de laboratorio. Por el contrario, se utilizará un equipo inicialmente diseñado para el recubrimiento de capas finas a escala industrial. Para la validación de las nanopartículas de plata fabricadas se estudiará su sensibilidad al ser utilizadas en un sensor que funciona bajo el principio de Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR).

2. Síntesis de Nanopartículas

Los distintos métodos existentes para la obtención de nanopartículas, se pueden dividir en dos grandes bloques: top-down (de arriba hacia abajo) y bottom-up (de abajo hacia arriba).

- **Método top-down:** Se parte del material a nivel macroscópico, a partir del cual se reproducen las nanopartículas. Este bloque incluye la creación de patrones mediante técnicas de litografía, mecánicas (mecanizado, molienda, pulido), químicas o electroquímicas. Como principales desventajas destacan el requisito de equipos sofisticados y procesos complejos. Aunque determinados métodos de este grupo permiten fabricar nanopartículas, su uso es poco frecuente en comparación con los métodos bottom-up, debido a una mayor dificultad para controlar el tamaño de las nanopartículas, limitaciones en el tamaño mínimo obtenible.
- **Método bottom-up:** La generación de las nanoestructuras se produce ensamblando los elementos que las constituyen. Así la generación de las nanopartículas tendría lugar a partir de la nucleación de átomos y moléculas individuales, en unas determinadas condiciones que favorezcan dicho fenómeno.

Los métodos bottom-up se dividen a su vez en dos grupos:

- Síntesis en fase líquida
- Síntesis en fase gaseosa

En los procesos de síntesis en fase líquida las nanopartículas se generan disueltas en un fluido. Son procesos que se caracterizan por la presencia de reacciones químicas, componerse de varias etapas y, en algunos casos, ser bastante manuales. Presentan una serie de inconvenientes como son la no obtención de nanopartículas totalmente puras, pues es probable que permanezcan remanentes de disolventes o surfactantes utilizados; el uso de productos nocivos, su dificultad de automatizar o monitorizar así como la dificultad de controlar el tamaño de las nanopartículas.

Los principales procesos de síntesis en fase líquida son la reducción química, coprecipitación, los procesos sol-gel, la microemulsión y la síntesis solvo/hidrotermal.

Los procesos de síntesis en fase gaseosa suponen la nucleación homogénea de las nanopartículas a partir de vapor saturado y su posterior crecimiento. Se trata de procesos convencionales en la que se modifican las condiciones de trabajo, para que den como resultado la formación de nanopartículas.

Los métodos en fase gaseosa presentan una serie de características que hacen de ellos una técnica muy interesante para la fabricación de nanopartículas, en cuanto que, en general, son procesos capaces de producir nanopartículas con un alto nivel de control tanto en las características de las nanopartículas como en el proceso.

Los principales procesos de síntesis en fase gaseosa son, la deposición química de vapor (CVD), la deposición por láser pulsante (PLD), la técnica de Spray pyrolysis o la deposición física de vapor (PVD) en su variante de magnetrón sputtering.

1. Deposición química de vapor (CVD):

Técnica consistente en la deposición de materiales sólidos a partir de precursores en fase vapor. Implica la reacción entre los precursores volátiles del material a depositar y diferentes gases reactivos y tiene como resultado la formación de sólidos no volátiles que se depositan sobre un sustrato en forma de pequeñas partículas o formando capas finas.

Entre sus principales ventajas destacan la obtención de nanopartículas de alta pureza, generación de nanopartículas de forma rápida y continuada en un proceso automatizable y que permite controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas. Por el contrario, en muchos casos es necesario el uso de precursores peligrosos, ya sea por su toxicidad, inflamabilidad, explosividad o corrosividad, etc. Es un proceso basado en una reacción química y complejo, debido a que suelen intervenir compuestos multiespecie en las reacciones, se lleva a cabo en varias etapas y a alta temperatura, se producen productos intermedios y el crecimiento de las nanopartículas está sujeto a muchas variables independientes (flujo, presión parcial, presión del sistema,...)[3].

2. Deposición por láser pulsante:

Un rayo láser pulsante es conducido al interior de una cámara de vacío e incide sobre una muestra del material que se desea depositar. La incidencia del láser hace que la zona afectada se vaporice, el material arrancado se mueve en la dirección perpendicular hasta posarse sobre el sustrato. Las partículas arrancadas y en movimiento forman un plasma denominado pluma.

Sus principales ventajas son su capacidad de preservar muy bien la estequiometría del blanco, que admite cualquier tipo de material independientemente de su estequiometría, incluyendo materiales orgánicos [26][27], y la facilidad en el control. Por otro lado, es un proceso no contaminante, versátil y no requiere de varias etapas.

Como principales desventajas se encuentran la probabilidad de que se formen gotas y partículas de gran tamaño, debido a la alta concentración de material evaporado, que tiene un área de aplicación muy pequeña [3] y que a día de hoy no resulta económicamente interesante [28].

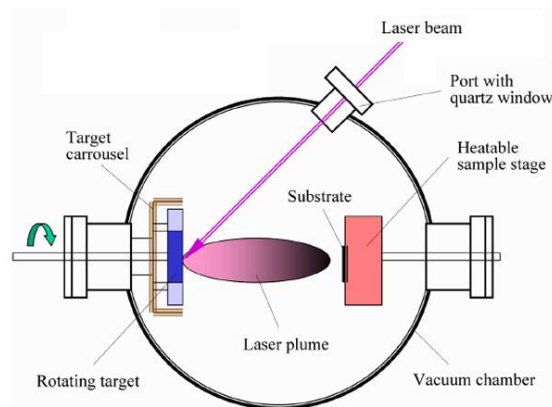


Figura 4: Esquema del proceso de generación de capas delgadas por deposición de láser pulsante.
(Fuente: www.andor.com)

3. Spray pyrolysis:

Se parte de un precursor disuelto en un líquido que es pulverizado y entra en forma de aerosol a un horno en el cual el disolvente se evapora y se separa de las partículas en suspensión. Las partículas comienzan entonces a coalescer para formar aglomerados de mayor tamaño. Además de lo anterior, también es posible que ocurran reacciones químicas que den lugar a la partícula deseada.

Esta técnica destaca sobre todo por obtener una pureza alta de las nanopartículas, a pesar de ser un proceso muy económico, simple y de no requerir vacío. Como inconvenientes, hace falta una gran cantidad de disolvente, es un proceso a alta temperatura, es difícil controlar el tamaño nanopartículas, se obtienen distribuciones muy amplias y no admite todo tipo de materiales [29]. Está limitado a la síntesis de unos pocos tipos de nanopartículas (por ejemplo, TiO_2 para filtros solares).

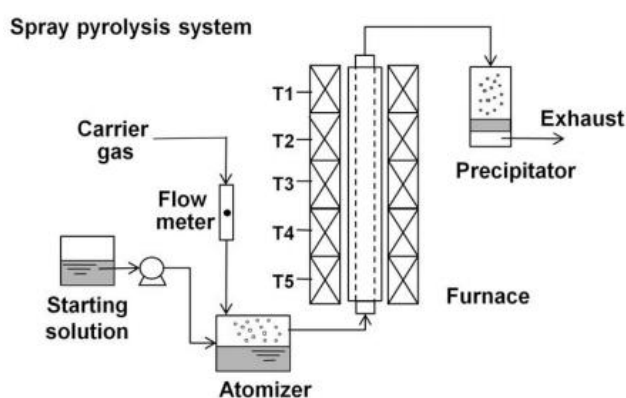


Figura 5: Diagrama del proceso de síntesis de nanopartículas mediante spray pyrolysis
(Fuente: René Overney, *Nanoparticle Synthesis*, University of Washington)

4. Magnetron sputtering:

Proceso que consiste en el bombardeo iónico del material, denominado blanco, con iones procedentes de un gas ionizado por acción de un campo eléctrico a baja presión [30]. Presenta una serie de características que hacen de esta tecnología se presente como una alternativa interesante a los métodos descritos anteriormente, como son:

- Se realiza en un único paso. Además es un proceso fácilmente automatizable, lo que lo convierte en un candidato ideal para la utilización a escala industrial.
- No requiere de reacciones químicas. Es por tanto, no contaminante, sin emisiones ni residuos de reacción
- Proceso muy versátil. Es capaz de evaporar casi cualquier tipo de material
- Permite la deposición manteniendo la composición del blanco. Se obtienen nanopartículas con la composición deseada
- Proceso realizable a baja temperatura
- Obtención de nanopartículas de alta pureza. El proceso requiere que la cámara esté en alto vacío.
- Permite un control muy bueno del tamaño de las nanopartículas
- Obtención de nanopartículas con carga en porcentajes muy elevados, lo que permitiría seleccionarlas por tamaño

A continuación se describirá con un mayor nivel de detalle la tecnología de magnetron sputtering dirigida a la fabricación de nanopartículas.

3. Magnetron sputtering para la síntesis de nanopartículas

3.1 Fundamentos básicos

El diseño más simple de un sistema de sputtering consta de dos electrodos enfrentados, situados en el interior de la cámara de vacío. En el cátodo va situado el blanco (material a depositar), mientras que conectado al ánodo se coloca el sustrato que se quiere recubrir. Cuando se ha alcanzado un nivel satisfactorio de vacío, se introduce un gas en la cámara con un caudal determinado. Debido a la acción del campo eléctrico, el gas se ioniza formando un plasma. Los iones positivos del plasma se ven atraídos hacia el cátodo y colisionan en él con una energía, que dependerá de la diferencia de potencial entre el blanco y el plasma, arrancando átomos y electrones. Los átomos arrancados se depositan en el sustrato mientras que los electrones arrancados, denominados electrones secundarios, se ven afectados por el campo eléctrico y son repelidos por el cátodo. En su camino pueden colisionar con átomos neutros del plasma y ionizarlos, contribuyendo así a elevar el grado de ionización del plasma y a incrementar la intensidad del bombardeo.

El sputtering se lleva a cabo en una cámara de vacío y debe tener un vacío previo al proceso, para reducir en la medida de lo posible la cantidad de gas residual en el interior de la cámara. Esto permitirá obtener productos de una pureza muy elevada. En cuanto a la presión durante el proceso, que vendrá determinada por el flujo de gas introducido, dependerá de

cada caso particular, pues una presión muy elevada reduciría el recorrido libre medio de las partículas y aumentaría el número de choques entre ellas, por lo que llegarían al sustrato con menos energía. Por el contrario, una presión muy baja supone un menor número de átomos ionizables y una menor intensidad del plasma [30].

Conviene comentar que no todos los átomos de la superficie del blanco consiguen abandonar su superficie, sino los más energéticos. La mayor parte de la energía que recibe el blanco debido a las colisiones se disipa en forma de calor. Se hace necesario que los sistemas de sputtering, tengan un sistema de refrigeración que evite que se alcancen temperaturas demasiado elevadas. Estos sistemas consisten en circuitos de refrigeración de agua o nitrógeno líquido.

En cuanto al gas, se utiliza generalmente argón, ya que se trata de un elemento inerte y de masa atómica elevada, que transmite mayor momento y facilita el arranque de los átomos de la superficie.

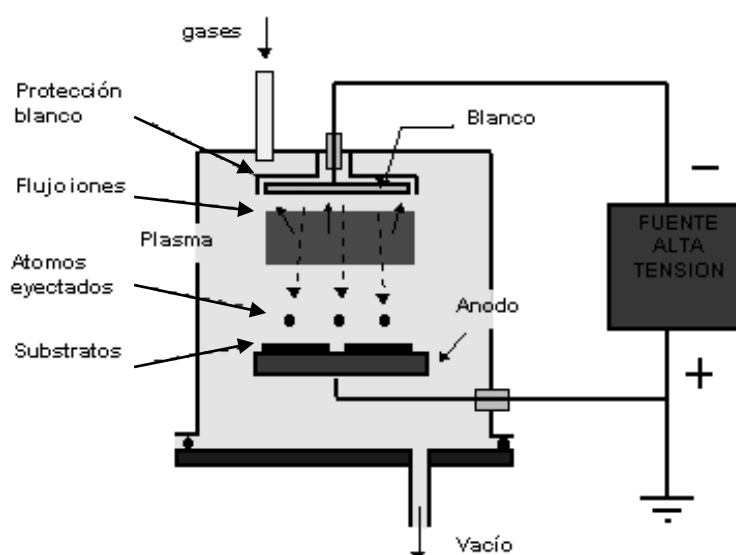


Figura 6: Esquema de un equipo de sputtering (Fuente: www.icmm.csic.es)

El magnetrón sputtering es una variante del sputtering convencional que se caracteriza por superponer al campo eléctrico un campo magnético en la zona cercana al cátodo, perpendicular al campo aplicado. Los electrones se mueven girando alrededor de las líneas de campo. Esto hace que no escapen, sino que se concentren en las cercanías del cátodo aumentando la probabilidad de colisión entre los átomos y los electrones y, en consecuencia, la densidad del plasma y la cantidad de átomos arrancados del blanco [31].

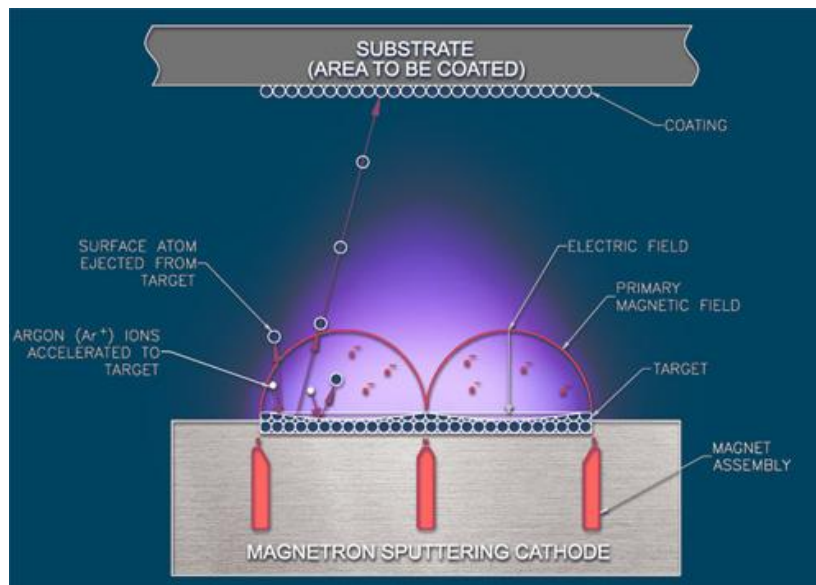


Figura 7: Esquema de la variante "magnetron sputtering" (Fuente: www.marcacoating.com)

La influencia del campo magnético tiene como contrapartida que el desgaste del blanco no es homogéneo a lo largo de toda la superficie, sino que se intensifica en las zonas donde el campo magnético es paralelo a la superficie.

3.2 Fuente de agregados

La técnica de fuente de agregados también conocida por su nomenclatura inglesa como "gas aggregation source" es un método de síntesis de nanopartículas basada en la técnica de sputtering. En este caso, el magnetrón va situado en el interior de una cámara, que se denomina cámara de agregación, conectada a la cámara principal de la máquina, denominada cámara de deposición, a través de un orificio de unos cuantos milímetros de diámetro [32].

La formación de las nanopartículas es el resultado de realizar un proceso de sputtering a una presión más alta (10^{-1} mbar frente a los 10^{-3} mbar del sputtering convencional). En estas nuevas condiciones, el alto número de colisiones con los átomos del gas provoca que los átomos arrancados pierdan su energía y tengan mayor tendencia a agruparse.

El proceso comienza con la formación de pequeños núcleos, seguido de una fase de crecimiento, la cual puede producirse por medio de dos fenómenos, bien por la unión de átomos individuales a la superficie de las partículas, o mediante choques inelásticos entre partículas, que es seguida de coalescencia [33][34]. En caso de que la nanopartícula recién formada sea muy energética, puede no ser lo suficientemente estable y re-evaporarse. Las colisiones de las nanopartículas con los átomos del gas hace que las primeras pierdan energía y se estabilicen [35]. A medida que se van formando, son arrastradas hacia la cámara de deposición por la acción conjunta del flujo de gas y la diferencia de presiones entre ambas cámaras. En las proximidades del orificio, el flujo de gas se acelera y entra en la cámara de deposición en forma de haz, que se expande a su salida.

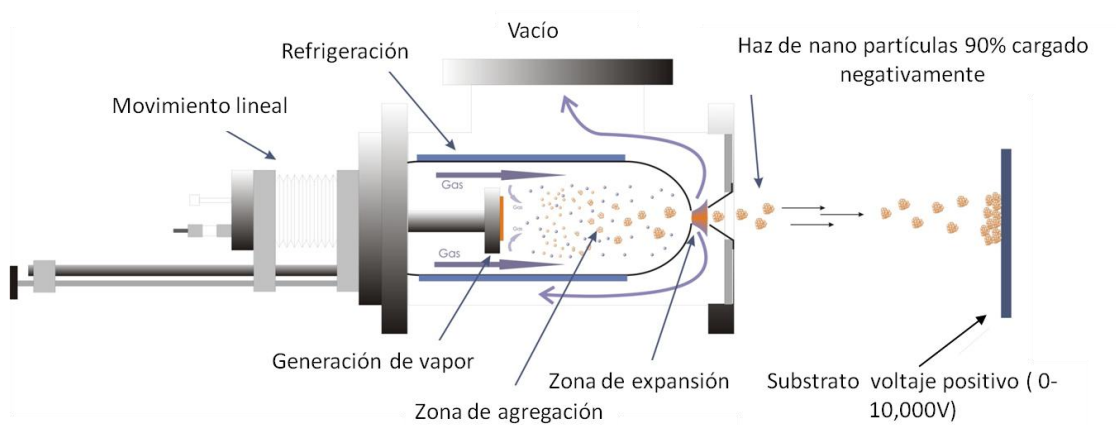


Figura 8: Proceso y características de la síntesis de nanopartículas mediante fuente de agregados
 (Fuente: NANOGEN Series Brochure, www.mantisdeposition.com)

Anteriormente se ha comentado que la colisión entre los núcleos formados y los átomos del gas es deseable pues favorece la generación de nanopartículas. Sin embargo, este fenómeno puede volverse contraproducente en caso de que la cantidad de gas en el interior de la cámara sea demasiado elevada, al reducir el recorrido libre medio y aumentar el número de choques. En tal caso, las nanopartículas perderían demasiada energía y terminarían por condensarse en la cámara de agregación. La introducción, junto con el argón, de gas helio en la cámara de agregación mejoraría la refrigeración sin necesidad de introducir una gran cantidad de argón y al mismo tiempo aumentaría el arrastre hacia la cámara de deposición al que se ven sometida las nanopartículas.

Una ventaja de la fuente de agregados es que las nanopartículas se pueden depositar directamente sobre la componente deseada y se pueden embeber en capas de sputtering convencionales depositadas en la cámara de deposición.

Esta técnica permite modular una serie de parámetros de proceso y de esta forma controlar el tamaño de la nanopartícula. Estos parámetros son el flujo de helio, la potencia, el flujo de argón y la longitud de agregación:

- **Flujo de helio:** A medida que aumenta el flujo de helio, aumenta la capacidad que tiene éste de arrastrar las nanopartículas hacia el exterior de la cámara. Esto se traduce en un menor tiempo de permanencia y un menor tamaño de las nanopartículas.
- **Potencia:** Una mayor potencia aumenta la densidad del plasma y la intensidad del sputtering. Habrá más átomos del blanco disponibles para formar agregados y el tamaño de las nanopartículas aumenta. Esta tendencia creciente termina por estabilizarse a partir de un valor de potencia determinado.

- **Flujo de argón:** A valores bajos, el tamaño de las nanopartículas aumenta con el flujo de argón, debido a que aumenta la densidad del plasma, es decir, de átomos ionizados, y se intensifica el fenómeno de sputtering. Esta tendencia, sin embargo, no se mantiene siempre, sino que se obtiene un tamaño máximo de la nanopartícula y a continuación éste comienza a disminuir a medida que aumenta el flujo de argón. Esto es debido a que con el aumento de la densidad se reduce el recorrido libre medio de los iones. Debido a un mayor número de choques, el número de iones con la energía suficiente para arrancar átomos del blanco se reduce.
- **Distancia de agregación:** Cuanto mayor es la distancia de agregación, mayor es el tiempo que las nanopartículas permanecen en la cámara. El tamaño final de la nanopartícula aumenta, fruto de un mayor número de colisiones.

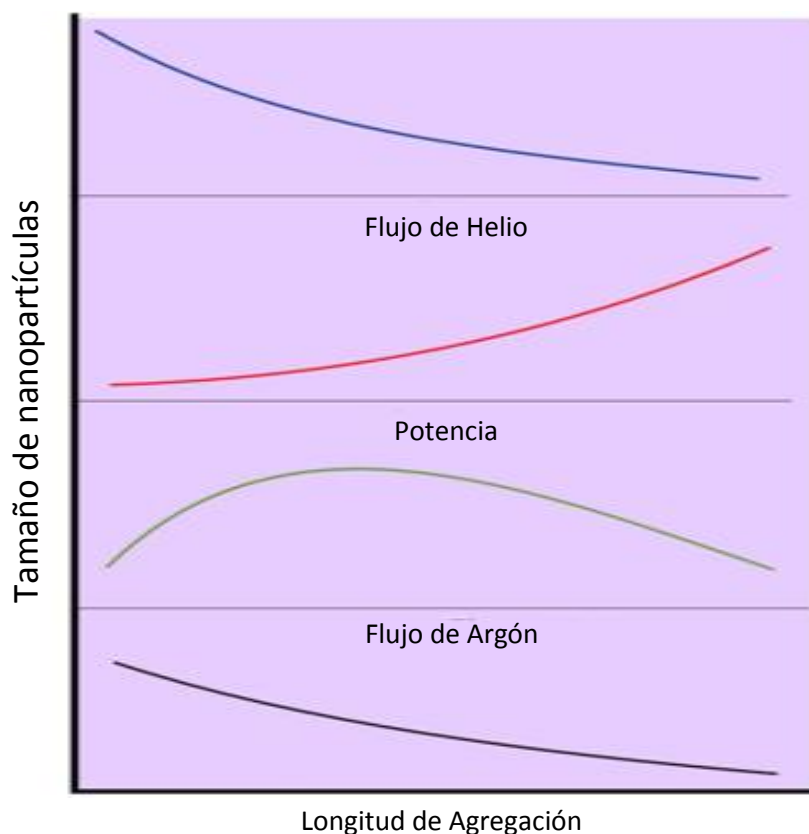


Figura 9: Influencia de los distintos parámetros sobre el tamaño de las nanopartículas (Fuente: Manual de instrucciones NANOGEN 50/Trio – MesoQ)

4. Descripción del equipo

El equipo utilizado para la optimización de las nanopartículas de plata es un equipo semi-industrial de PVD a cuya cámara principal se le ha incorporado una segunda cámara en la que se instala la fuente de agregados. Ambas cámaras se encuentran unidas a través de un orificio de 4 mm de diámetro.

La cámara grande cuenta con una bomba turbomolecular y una bomba rotatoria de vacío primario que se controlan a través de su monitor. Con ellas se es capaz de alcanzar un vacío del orden de $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. La cámara de agregación cuenta con otra bomba turbomolecular más pequeña que se apoya en una bomba seca y cuya función es servir de apoyo a la bomba turbomolecular grande para mantener el vacío en la cámara de agregación. Tanto la bomba turbomolecular pequeña como la bomba seca se controlan manualmente. El esquema que acompaña al texto (Figura 14) muestra de manera más detallada la configuración del equipo:

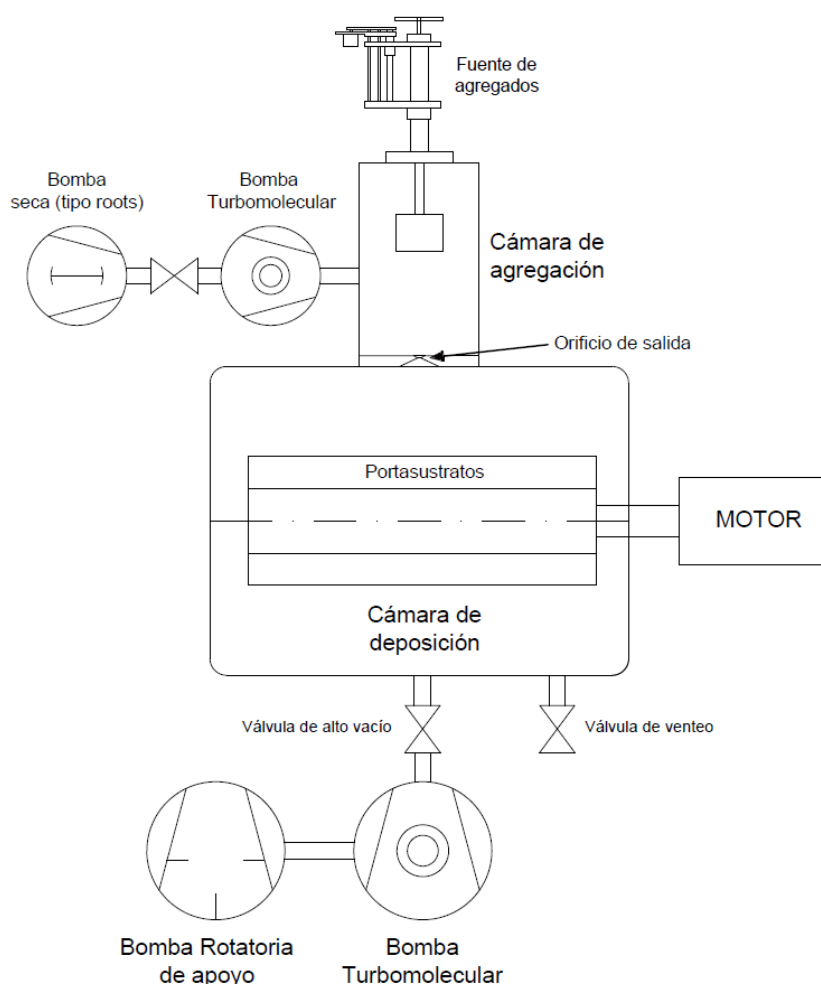


Figura 10: Esquema de la instalación



Figura 11: Vista frontal y lateral de la máquina de PVD

La muestra va apoyada sobre un portasustratos diseñado explícitamente para este proceso. Presenta forma de prisma hexagonal y está apoyado sobre un eje giratorio, accionado por un motor situado en el exterior de la cámara. Este diseño está pensado para combinar la deposición de nanopartículas con la formación de capas finas mediante magnetron sputtering, aunque de momento éste permanecerá inmóvil y con la muestra orientada hacia la abertura de salida.

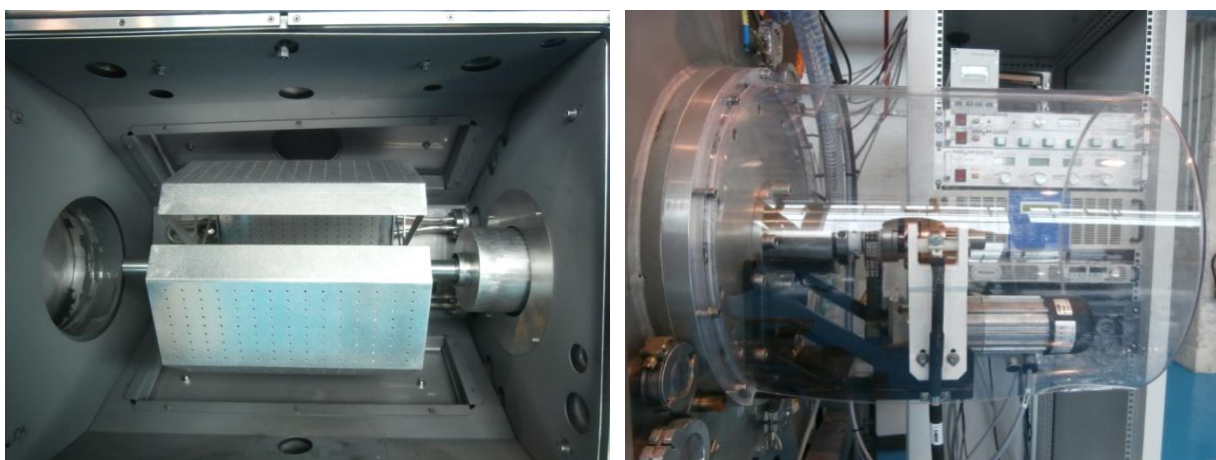


Figura 12: Imagen del interior de la cámara de deposición y el portasustrato (izquierda) y del motor (derecha)

Para la fijación de la muestra, el portasustratos cuenta con un patrón regular de orificios roscados que permiten el paso de tornillos de métrica M4 que mantienen sujeta la muestra por presión.



Figura 13: Muestra posicionada sobre el portasustratos

4.1 Fuente de agregados

La fuente de agregación utilizada es el modelo Nanogen 50 de Mantis Deposition LTD. Está dotada de tres magnetrones independientes de forma que se pueden realizar hasta tres procesos de sputtering de manera simultánea y con blancos de diferentes materiales para obtener partículas híbridas.

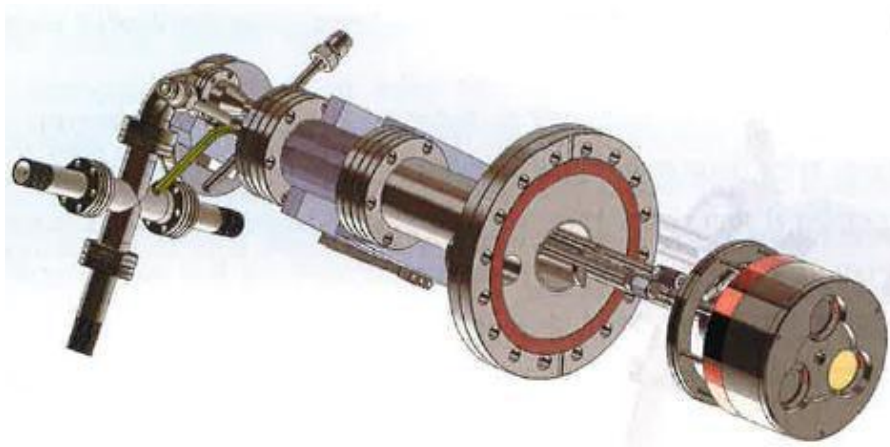


Figura 14: Modelo en 3D del Nanogen 50 (Fuente: Manual de instrucciones NANOGEN 50/Trio – MesoQ)

Los blancos se fijan por medio de unas anillas, funcionando ambos como cátodo. A continuación se fija la tapa, que hace las funciones de ánodo.

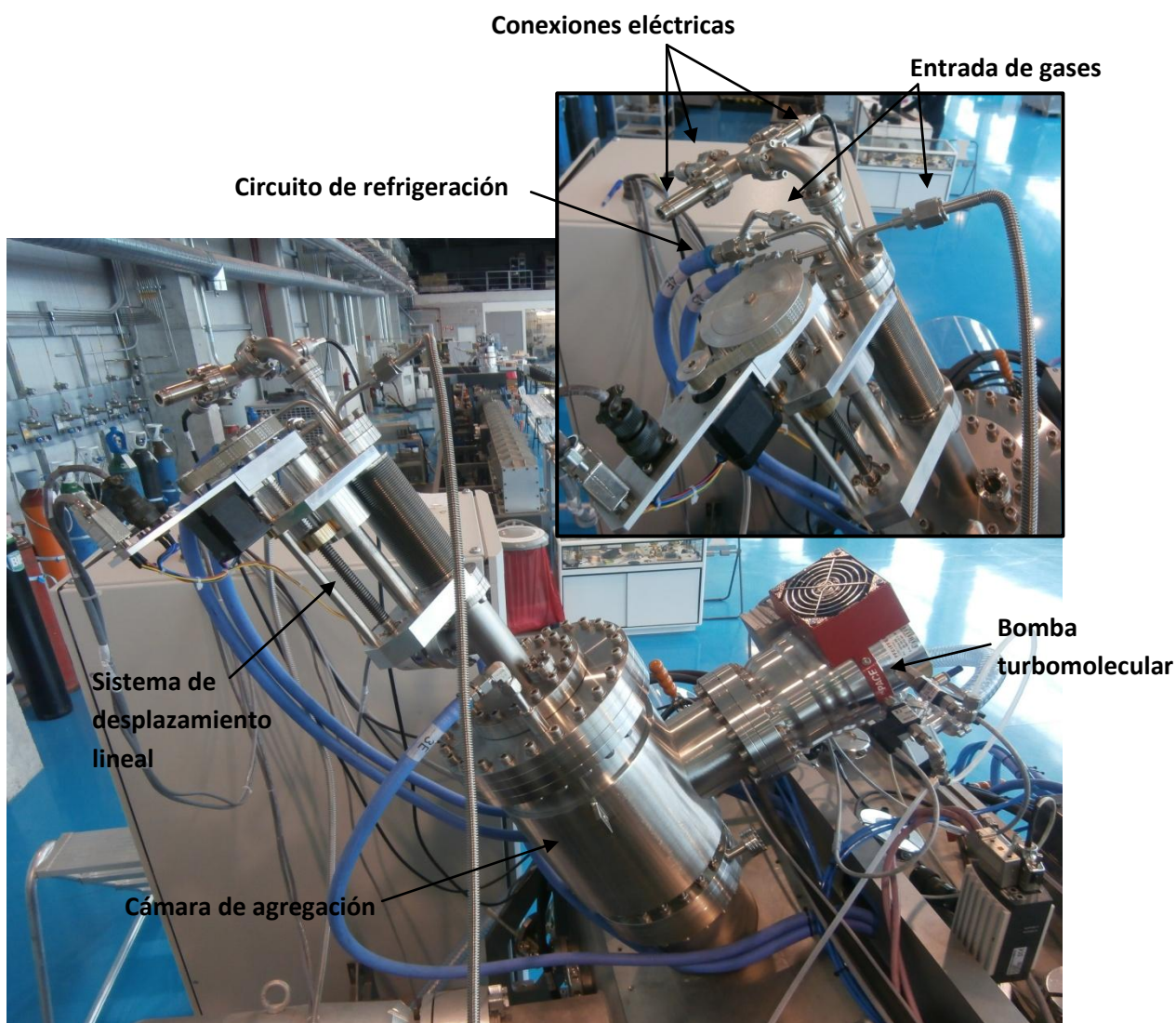


Figura 15: Vista lateral de la cámara de agregación, la fuente de agregados y la bomba turbomolecular. Arriba a la derecha, vista detallada del sistema de desplazamiento lineal

Un sistema de posicionamiento lineal accionado por un motor eléctrico permite desplazar los blancos. De esta manera se puede modificar la longitud de agregación o lo que es lo mismo, la longitud que recorren las nanopartículas en el interior de la cámara de agregación antes de cruzar a la cámara siguiente.

La fuente cuenta además con dos entradas de gases, una para el argón y la otra para el helio, un circuito de refrigeración y tres tomas de corriente que conectan cada uno de los blancos. Para medir la presión, la fuente de agregados también incluye un medidor de presión.

El control del proceso se lleva a cabo por medio de una serie de controladores situados en un armario junto a la máquina, en el que se podrá encontrar:

- Control de la bomba turbomolecular de la cámara de agregación: Con este dispositivo se controlará el encendido y apagado de la bomba. Presenta una pantalla en la que es posible visualizar diferentes funciones, tales como la velocidad de giro o la intensidad de corriente.
- Linear position controller: Dispositivo de control del sistema de posicionamiento lineal, mediante el cual se modifica la longitud de agregación.
- Switch: permite seleccionar el magnetrón con el que se va a trabajar. Cuenta con un pulsador para cada uno de ellos (A, B, C).
- Mass flow controller: controla el flujo entrante de gases. Permite controlar hasta cuatro flujos de forma simultánea. No obstante, en este proyecto sólo se hará uso de dos entradas, para los gases argón y helio.
- Fuente de alimentación: es la responsable de generar el campo eléctrico que provoca el fenómeno de sputtering. Por las características de los blancos utilizados, el tipo de fuente usada es de corriente continua (DC).

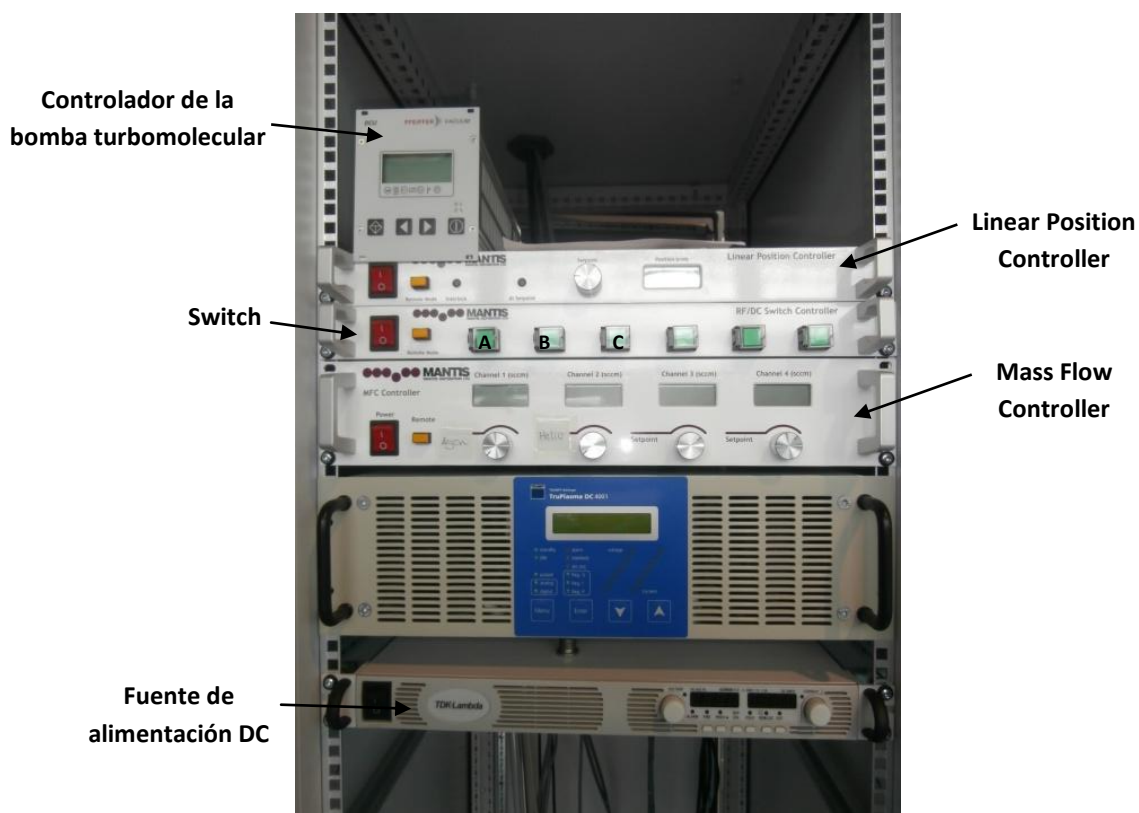


Figura 16: Armario con los diferentes controladores relacionados con la cámara de agregación

5. Técnicas de caracterización

La caracterización de las muestras se ha llevado a cabo mediante dos equipos y un programa informático:

- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)
- Microscopio de fuerza atómica (AFM)
- Programa de análisis de imágenes ImageJ

5.1 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo

El FESEM es una variante del SEM convencional, que al igual que éste utiliza un haz de electrones focalizado que barre la superficie. Una serie de detectores reciben las distintas fuentes de información: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X generados al paso del haz, a partir de los cuales se pueden obtener imágenes de la topografía y mapas de composición de la superficie de la muestra. El SEM es capaz de obtener imágenes con un aumento de entre 10x y 100.000x sin efecto de profundidad de campo. La tecnología SEM requiere alto vacío y sólo es válida para muestras conductoras.

La principal diferencia entre el SEM y el FE-SEM se encuentra en la fuente de generación de electrones. Un microscopio SEM utiliza un emisor termoiónico, que consta de un filamento que al calentarlo y alcanzar una cierta temperatura comienza a emitir electrones. En el caso del FESEM, la emisión de electrones también usa un filamento, pero en este caso no se calienta, sino que se somete a un potencial eléctrico. El FESEM produce imágenes más claras, menos distorsionadas electrostáticamente y con una mayor resolución (10x – 300.000x). Además, permite instalar detectores *in lens*, que permiten obtener imágenes de alta resolución (250x-1.000.000x) combinando la detección de electrones secundarios (contraste topográfico) y retrodispersados (contraste por número atómico).

El equipo utilizado para la elaboración de este trabajo es un microscopio modelo ULTRA plus 8.170 de la marca ZEISS.



Figura 17: Microscopio electrónico de barrido ULTRA plus 8.170 empleado en el análisis de muestra

5.2 Microscopio de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica o AFM es un instrumento de medida superficial a partir de la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras en un rango de varias micras en altura y unos cientos de micras en plano y con resolución nanométrica o incluso atómica. Presenta las ventajas de poder hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a analizar, y la no necesidad de emplear vacío.

La punta se encuentra acoplada al extremo de un listón denominado cantilever de unos 200 μm de longitud muy sensible al efecto de las fuerzas, de forma que se dobla cuando estas actúan. Un laser incide sobre la punta y es reflejado hasta un fotodiodo. Esta señal recibida en el fotodiodo puede ser procesada para determinar la flexión que sufre el cantilever, tanto en el eje vertical como en el horizontal, así como la torsión.

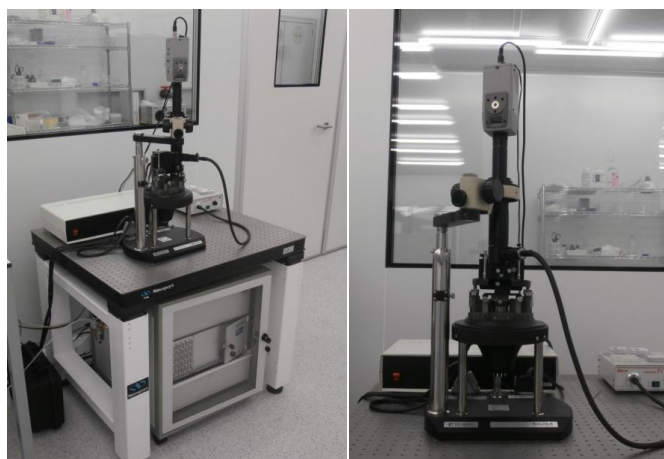


Figura 18: Microscopio de fuerza atómica modelo NT-MDT Solver Pro en las instalaciones de IK4-Tekniker

Presenta tres modos de trabajo, que dependen del tipo de interacción entre la punta del AFM y la superficie analizada.

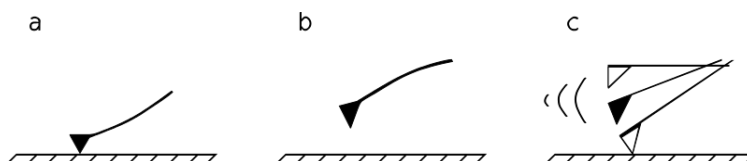


Figura 19: Modos de trabajo del AFM. (a) Modo contacto, (b) modo no contacto, (c) modo tapping o contacto intermitente (Fuente: commons.wikimedia.org)

El modo empleado en este proyecto es el modo “tapping”, para el cual la punta vibra con una determinada frecuencia, de modo que el contacto entre ésta y la punta sea intermitente. Este modo es utilizado cuando se requiere la mayor resolución o se desean analizar muestras muy blandas.

El movimiento de la sonda en el escaneado es posible por medio de un transductor electromagnético, que en el caso de los dispositivos AFM se compone de un material

piezoeléctrico. Estos materiales son capaces de deformarse (expandirse y contraerse) bajo la acción de un campo eléctrico. Generalmente el coeficiente de expansión es de 0,1 nm por voltio aplicado. Para amplificar la razón entre ambos, se pueden colocar varios en serie. Presentan los fenómenos de histéresis y creep, que afectan a las mediciones, por lo que éstas deben ser corregidas mediante el uso de sensores [36].

El modelo de AFM para la realización de este trabajo es un modelo Solver Pro de la marca NT-MDT.

5.3 Programa de análisis ImageJ

ImageJ es un programa de procesamiento digital de imágenes de dominio público desarrollado por los Institutos Nacionales de la Salud estadounidenses (en inglés *National Health Institutes* o NIH) y ha sido el software escogido para el análisis de las muestras al SEM.

Permite visualizar, editar, analizar, procesar, guardar, e imprimir imágenes de 8 bits, 16 bits y 32 bits. Puede leer varios formatos de imagen incluyendo TIFF, PNG, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS así como formatos RAW.

El programa presenta las herramientas de procesado de imágenes más comunes (modificación del contraste, brillo y color; enfoque, suavizado, detección de bordes y la aplicación de distintos filtros), y permite calcular distancias y ángulos sobre la imagen.

Sin embargo, la herramienta más útil que ofrece el programa es la de análisis de partículas, que es capaz de discriminar las nanopartículas del fondo de silicio y hacer un conteo de ellas. Esto, unido a la función de escalado que el programa también incluye, permite trabajar con la imagen en su magnitud real y hace que sea posible obtener un valor de la densidad de partículas así como una distribución aproximada del tamaño de éstas.

Procedimiento:

1. Se importa la imagen que se desea analizar al programa

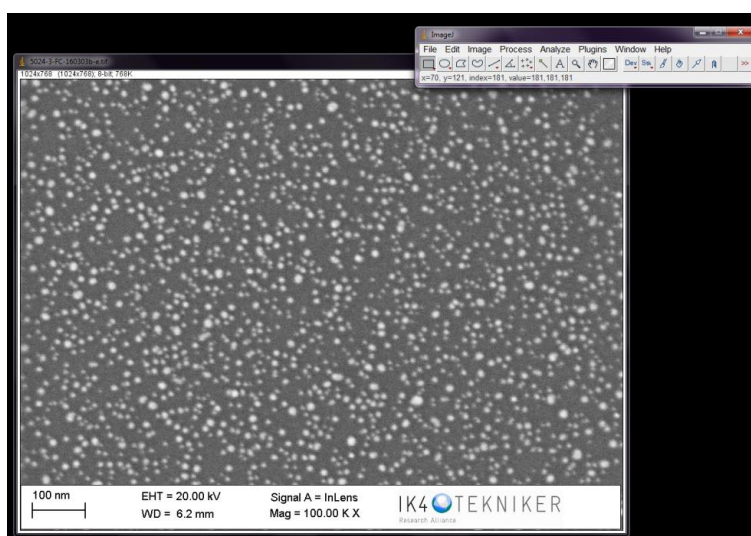


Figura 20: Interfaz del programa ImageJ

- Se escala la imagen a sus dimensiones reales. Para ello se dibuja una línea sobre la cota de referencia que aparece en la zona izquierda de la banda informativa. A continuación se selecciona la opción *Set Scale*, de la pestaña *Analyze* y en la nueva ventana se indica la longitud real a la que se corresponde la distancia en pixels seleccionada. Si se desea, es posible añadir la unidad de medida en la que se está trabajando, para tener un mayor nivel de detalle.

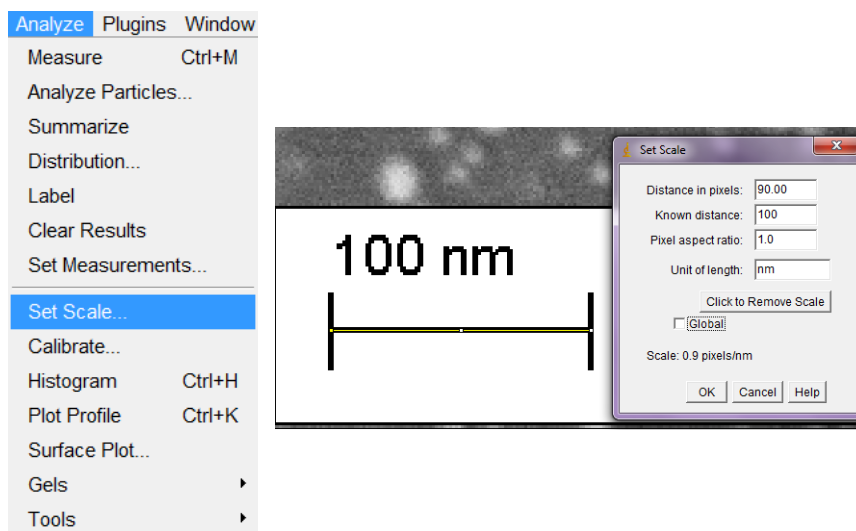


Figura 21: Selección de la escala

- Se selecciona la zona que se desea estudiar y se duplica la imagen con la función *Duplicate* de la pestaña *Image*, para crear un duplicado y poder trabajar sobre él. Este paso resulta imprescindible en este estudio, a fin de eliminar la banda inferior de la imagen.

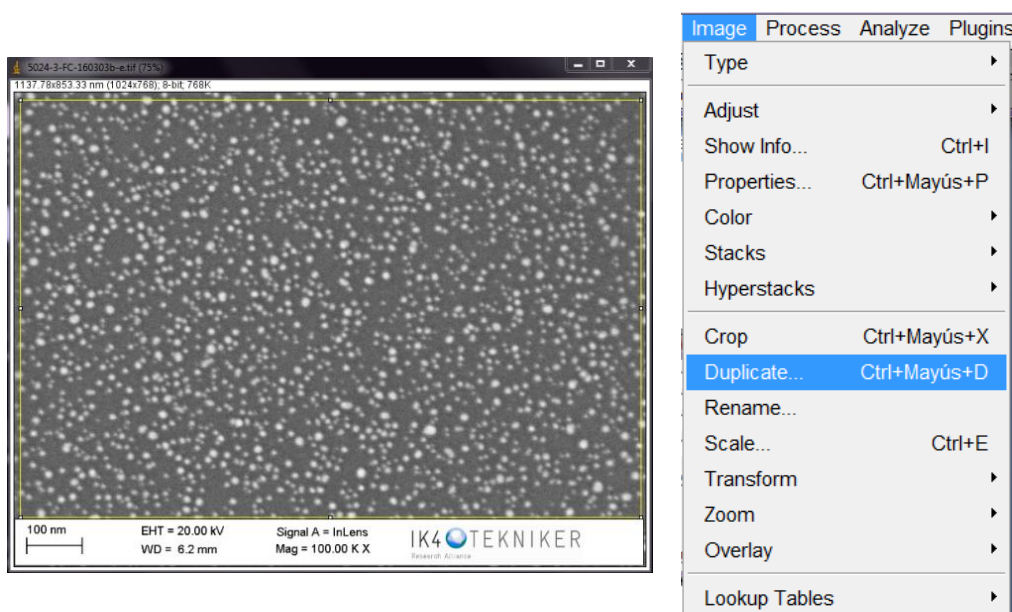


Figura 22: Zona seleccionada y herramienta de duplicado

- Con la imagen duplicada, el siguiente paso consiste en transformar la imagen en un formato de blanco y negro modificando los valores umbral (thresholds), de forma que las nanopartículas queden de color negro y el fondo de color blanco. Para ello se clic en *Image→Adjust→Threshold* y se juega con los niveles hasta que las nanopartículas de la imagen modificada se asemejen lo máximo posible a las de la imagen original.

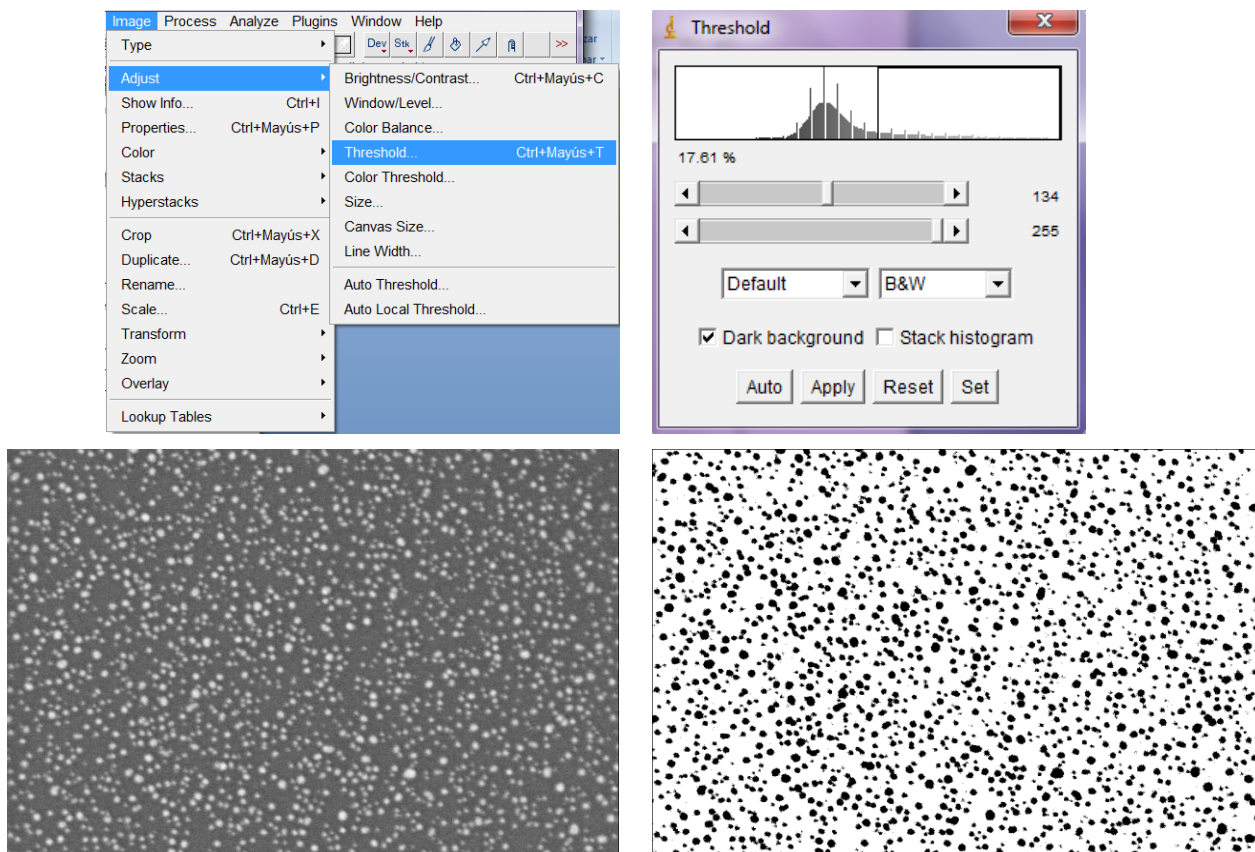


Figura 23: Por orden de arriba abajo y de izquierda a derecha: selección de la función *Threshold*, panel de la función, imagen original e imagen modificada

A veces es recomendable aplicar un filtro previo a convertir la imagen a blanco y negro. Aplicando el denominado como “Bandpass Filter” (*Process→FFT→Bandpass Filter*) se consigue mejorar ligeramente el contraste entre las nanopartículas y el sustrato, facilitando así la selección de los valores umbral.

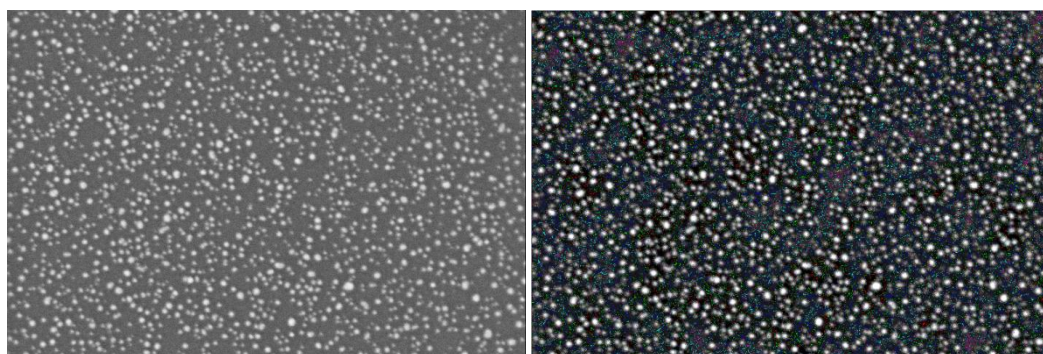


Figura 24: Imagen original y con el filtro aplicado

- Una vez en blanco y negro, la frontera nanopartícula-sustrato está bien definida y el programa es capaz de identificarlas. Dentro de la pestaña *Analyze* se encuentra la opción *Analyze Particles*. Aparecerá entonces una ventana de opciones, donde se podrá establecer unos límites de tamaño y circularidad que tendrá en cuenta el programa a la hora de identificar las nanopartículas.

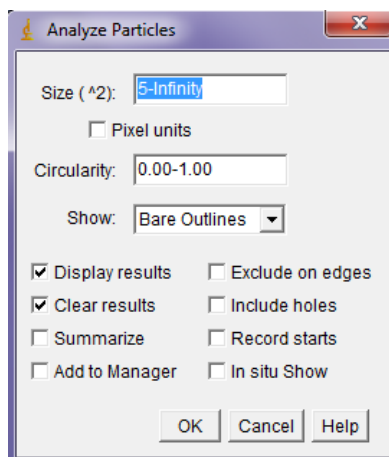


Figura 25: Ventana de opciones del comando *Analyze Particles*

El programa creará un archivo en un formato similar al bloc de notas con un registro de todas las partículas reconocidas. Exportando los datos a Excel y mediante una serie de fórmulas se obtiene un valor aproximado del diámetro. Un histograma de esos valores ofrecerá una distribución aproximada del tamaño de las nanopartículas expresada en términos de su diámetro.

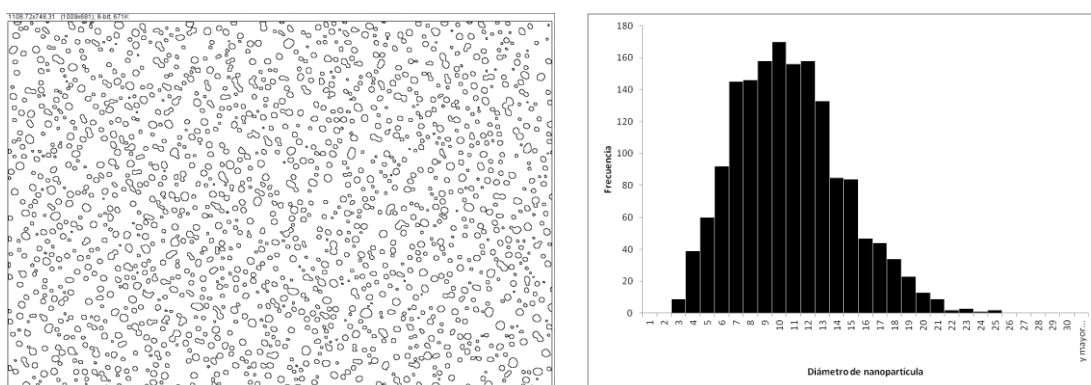


Figura 26: Imagen de la muestra generada por el programa con las nanopartículas identificadas (izquierda) e histograma del diámetro de las nanopartículas (derecha)

El programa también incluye el comando *Summarize*. De esta manera se obtiene un valor medio de área, con el cual obtener el diámetro medio.

Con el número de nanopartículas conocido y sabiendo el área total de la muestra (aparece en la esquina superior izquierda) es posible dar un valor de la densidad de nanopartículas.

6. Desarrollo experimental

6.1 Síntesis de Nanopartículas

En este capítulo se procede a evaluar los diferentes parámetros que influyen en el crecimiento de nanopartículas de plata para poder realizar un control de proceso como paso previo a la industrialización.

De acuerdo con estudios previos [37][38] los principales factores que afectan, bien al tamaño de la nanopartícula, bien a la velocidad de deposición son los siguientes:

- Flujo de gas argón
- Flujo de gas helio
- Intensidad/Potencia del proceso
- Longitud de agregación

Aunque no aparezca en la lista por no influir ni en el tamaño ni en la velocidad de deposición, también se han realizado estudios acerca del tiempo, que influye en la cantidad de material depositado, por conocer cómo evoluciona la densidad de nanopartículas a lo largo del tiempo de proceso.

Con objeto de tener documentado y controlado cada proceso se crea una hoja de procesos, en la que se anotarán los valores de la presión en ambas cámaras antes y durante el proceso, el flujo de argón y helio, la tensión y la intensidad indicadas en la fuente de alimentación, la longitud de agregación, el magnetrón utilizado y el tiempo de proceso.

Presión base (cámara grande): mbar
Presión base (cámara pequeña): mbar

Proceso	SPUTTERING (cámara deposición)					NANOGEN (cámara agregación)								
T	Ar sccm	O ₂ sccm	N ₂ sccm	P mbar	P (W)	Ar sccm	He sccm	P mbar	Pos mm	A (A)	B (A)	C (A)	V _i (V)	V _d (V)

Figura 27: Tabla a rellenar con los valores y características de cada proceso

Para evitar la oxidación de las nanopartículas se requiere una presión de base del orden de $1 - 2 \cdot 10^{-6}$ mbar en la cámara de deposición y $8 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ mbar en la cámara de agregación. Al introducir los flujos de gas la presión aumenta y el valor de la presión de proceso dependerá entonces del caudal entrante y por tanto de cada ensayo, encontrándose entre los 10^{-5} y los 10^{-4} mbar en la cámara grande (c. deposición) y unos tres órdenes de magnitud menos (10^{-2} y 10^{-1} mbar) en la cámara pequeña (c. agregación). Las bombas turbomoleculares deben estar en continuo funcionamiento durante todo el proceso.

Las muestras utilizadas son fragmentos de una oblea de silicio y deben ser limpiadas con alcohol antes de posicionarlas en el interior de la cámara.

Debido a que aún no existen estudios suficientes acerca de la posible toxicidad de las nanopartículas, se procederá a utilizar mascarilla filtrante siempre que se vaya a trabajar en el interior de cualquiera de las dos cámaras, para protegerse de la posible inhalación de nanopartículas. A su vez siempre que se manipulen las muestras o trabajemos con algún elemento del interior de las cámaras será indispensable el uso de guantes de látex o de nitrilo, para ensuciar lo menos posible. Esta suciedad podría causar problemas al hacer vacío, en la deposición de las nanopartículas o en la visualización en los instrumentos microscópicos. Los guantes sirven además para evitar un posible contacto con la piel de las nanopartículas que se encuentran sobre el portasustratos al retirar y colocar las muestras.



Figura 28: Equipo de protección, que incluye mascarilla filtrante, bata de laboratorio y guantes

6.1.1 Influencia del flujo de argón

De acuerdo con la bibliografía consultada y con trabajos previos en la máquina [39], se decidió limitar el flujo de argón a un valor máximo de 50 sccm, por encima de estos valores la presión es excesiva, el recorrido libre medio de las nanopartículas disminuye, en consecuencia, aumenta el número de colisiones entre ellas y reduce la posibilidad de que viajen a la siguiente cámara.

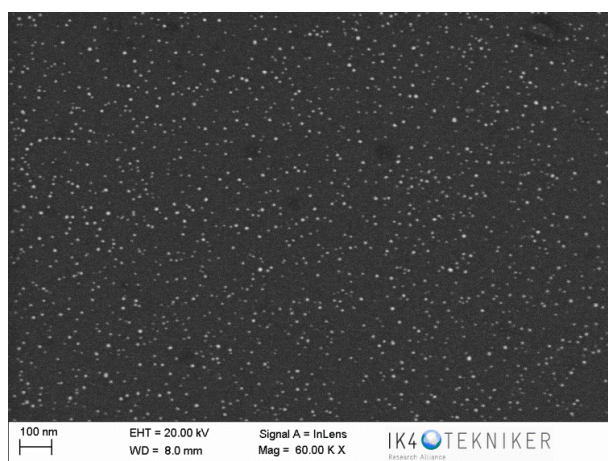
Así pues, se llevaron a cabo un total de 4 ensayos, modificando el flujo de argón con valores de 20, 30, 40 y 50 sccm. Y manteniendo el resto de parámetros constantes: flujo de helio a 15 sccm, longitud de agregación de 95 mm, intensidad de 0,05 A y diez minutos de tiempo de proceso.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de proceso correspondientes a cada ensayo:

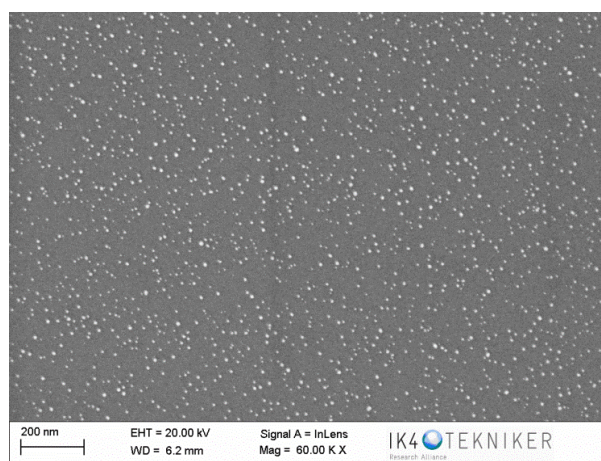
Tiempo (min)	Ar flow (sccm)	He flow (sccm)	Intensidad (A)	Potencia (W)	Presión proceso cámara deposición (mbar)	Presión proceso cámara agregación (mbar)	Posición Nanogen (mm)
10	20	15	0,05	15,47	$8,62 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	95
10	30	15	0,05	14,96	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	95
10	40	15	0,05	14,64	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	15	0,05	14,75	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95

Tabla 1: Condiciones de ensayo para determinar la influencia del argón

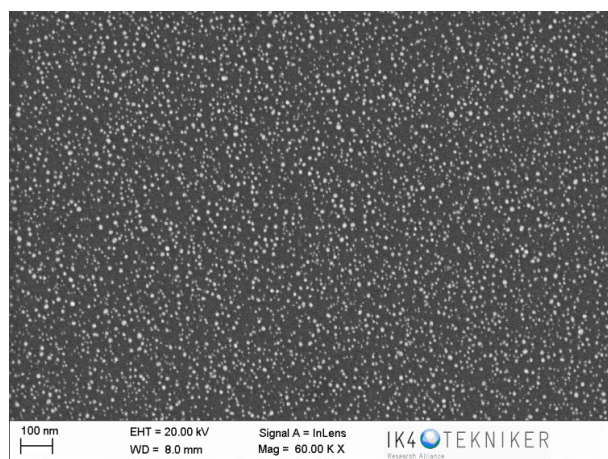
La figura 29 muestra el análisis mediante microscopia electrónica de las muestras para los distintos flujos de argón estudiados. Para una mejor comparación entre ellas, las imágenes se muestran todas a la misma escala.



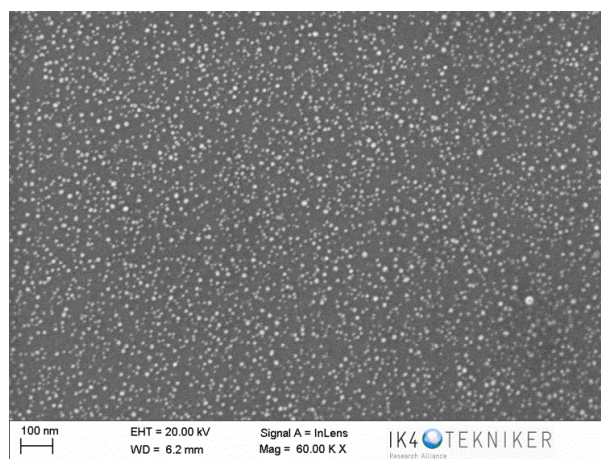
Ar flow = 20 sccm



Ar flow = 30 sccm



Ar flow = 40 sccm



Ar flow = 50 sccm

Figura 29: Vista al SEM de las muestras para los diferentes flujos de argón estudiados

A primera vista, se podría diferenciar entre ensayos de menor flujo (20 y 30 sccm) y ensayos de mayor flujo (40 y 50 sccm). Se observa como comparando los ensayos de menor

flujo, no existe gran diferencia en el número de nanopartículas depositadas, e igual ocurre con los ensayos de mayor flujo. Sin embargo en el paso de 30 sccm a 40 sccm si que se observa un fuerte aumento de la densidad de nanopartículas.

Mediante el programa de análisis de imagen se obtuvo el valor de densidad para cada uno de los flujos de argón estudiados. Estos datos se recogen en la tabla 2. Asimismo, se representaron gráficamente (Figura 30).

Ar flow (sccm)	Densidad (NPs/ μm^2)
20	691,47
30	764,57
40	2003,43
50	1870,01

Tabla 2: Valores de densidad de nanopartículas en función del flujo de argón

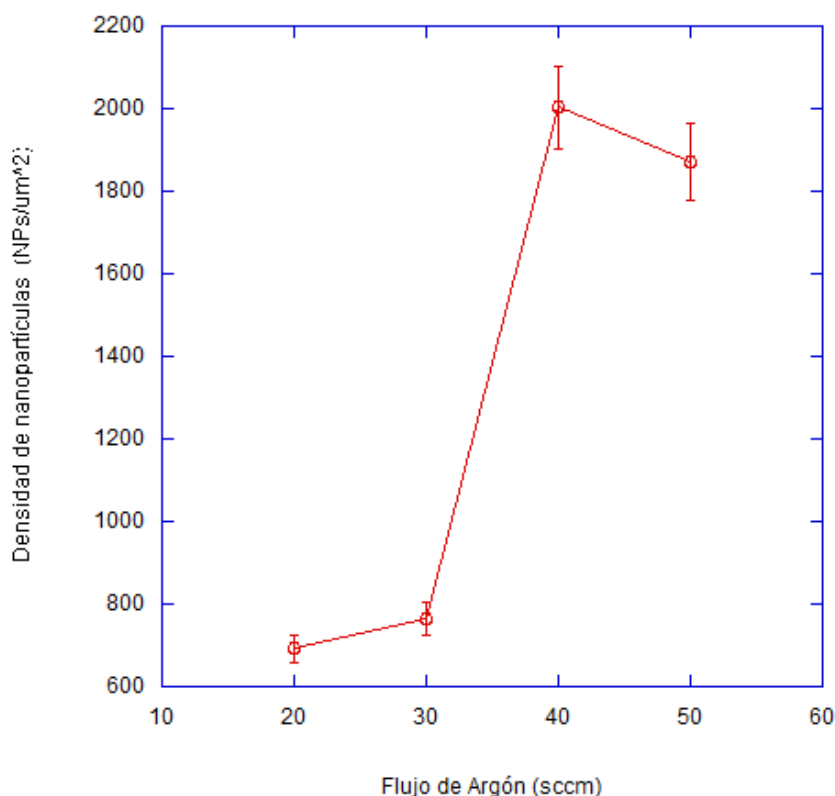


Figura 30: Evolución de la densidad de nanopartículas depositadas en función del flujo de argón

Los datos de densidad obtenidos vienen a confirmar las observaciones del análisis visual de las imágenes. Así se observa como efectivamente la densidad para 20 y 30 sccm es casi la misma. Apenas se produce un incremento del 1%, de 691 a 764 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$ y se podría incluso considerar que permanece estable. A partir de 30 sccm el valor aumenta en más del 200% hasta las 2003 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$. Es además para estas condiciones cuando alcanza su valor máximo, pues al incrementar el flujo a 50 sccm, la cantidad de nanopartículas se reduce; si bien se sigue manteniendo alta con 1870 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$. Esta disminución podría tener su origen

en la reducción del recorrido libre medio por el alto número de partículas en la cámara, que dificulta el paso de las nanopartículas de una cámara a otra.

Una vez estudiado la densidad de las nanopartículas se procede a analizar el tamaño de esas nanopartículas, a través de los valores obtenidos mediante el programa de análisis de imagen. Estos se muestran en la siguiente tabla:

Flujo de argón (sccm)	d (nm)
20	8,51
30	8,62
40	9,05
50	10,90

Tabla 3: Valores de diámetro medio de las nanopartículas en función del flujo de argón

Se comprueba de manera analítica como el tamaño promedio de las nanopartículas aumente conforme aumenta el flujo de argón, consecuencia de una mayor intensidad del sputtering y una mayor tasa de material arrancado disponible para formar nanopartículas de mayor tamaño.

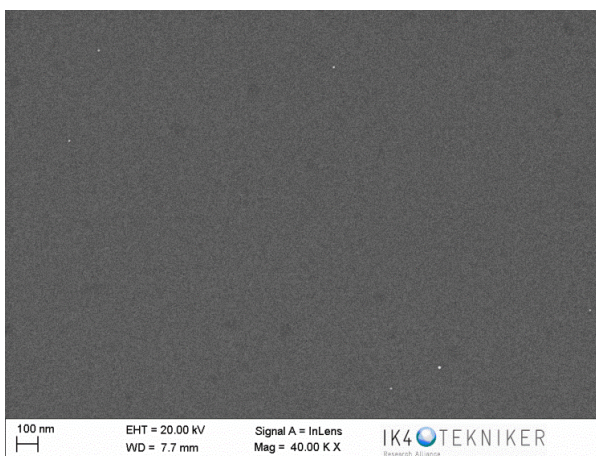
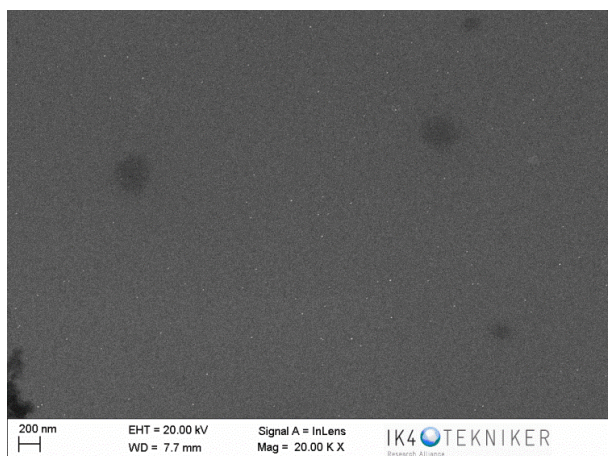
6.1.2 Influencia del flujo del helio

El siguiente parámetro a estudiar fue el flujo de helio. De estudios anteriores [39], es conocido que el helio es uno de los parámetros más influyentes, por lo que se realizó un estudio detallado con un total de 6 ensayos, incluyendo un estudio del tamaño de las nanopartículas con el AFM. El caudal de helio se modificó desde 0 sccm hasta 35 sccm manteniendo los demás parámetros constantes: flujo de argón a 50 sccm, longitud de agregación de 95 mm, intensidad de 0,05 A y diez minutos de tiempo de proceso. A continuación se resumen los parámetros de cada uno de los ensayos:

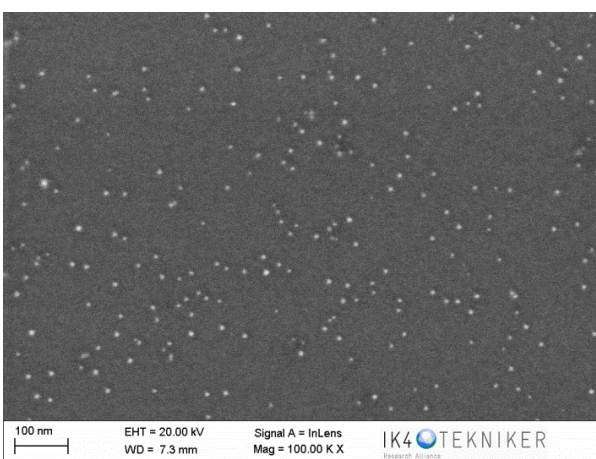
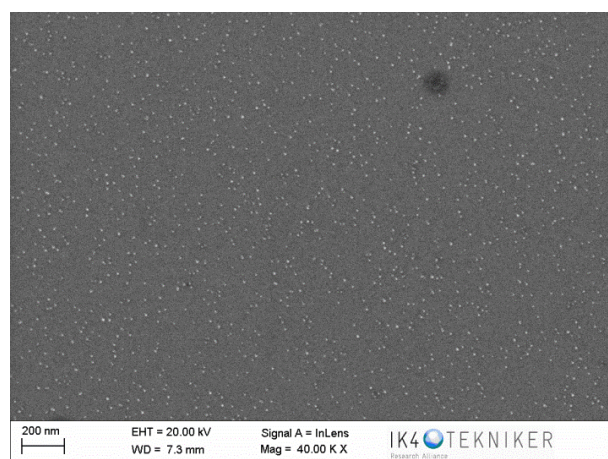
t (min)	Ar flow (sccm)	He flow (sccm)	I (A)	P (W)	Presión proceso cámara deposición (mbar)	Presión proceso cámara agregación (mbar)	Posición Nanogen (mm)
10	50	0	0,05	13,87	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	5	0,05	14,00	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	10	0,05	14,26	$2,29 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	15	0,05	14,47	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	25	0,05	14,26	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	35	0,05	14,17	$2,58 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-1}$	95

Tabla 4: Condiciones de ensayo para determinar la influencia del helio

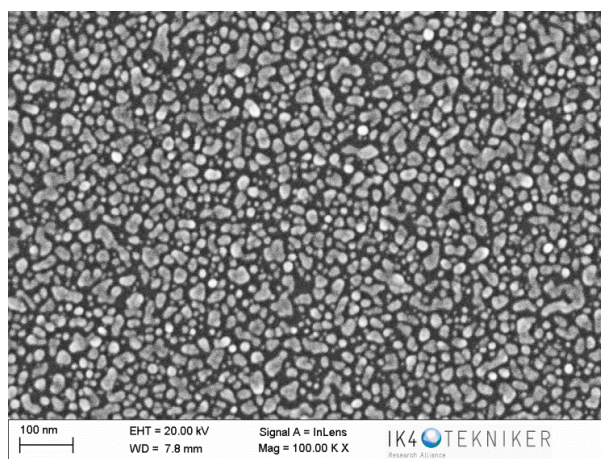
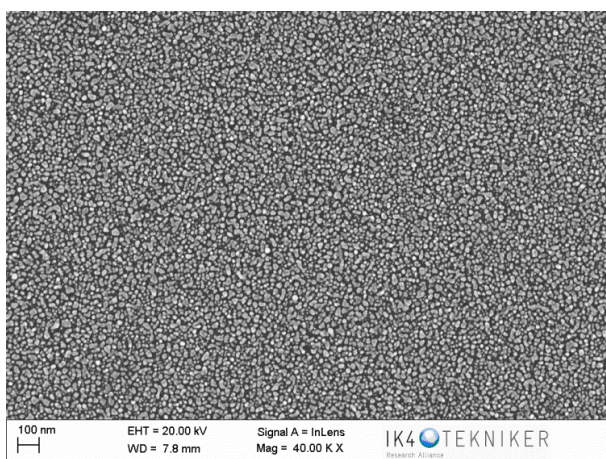
Las imágenes al SEM de cada uno de los ensayos se muestran a continuación



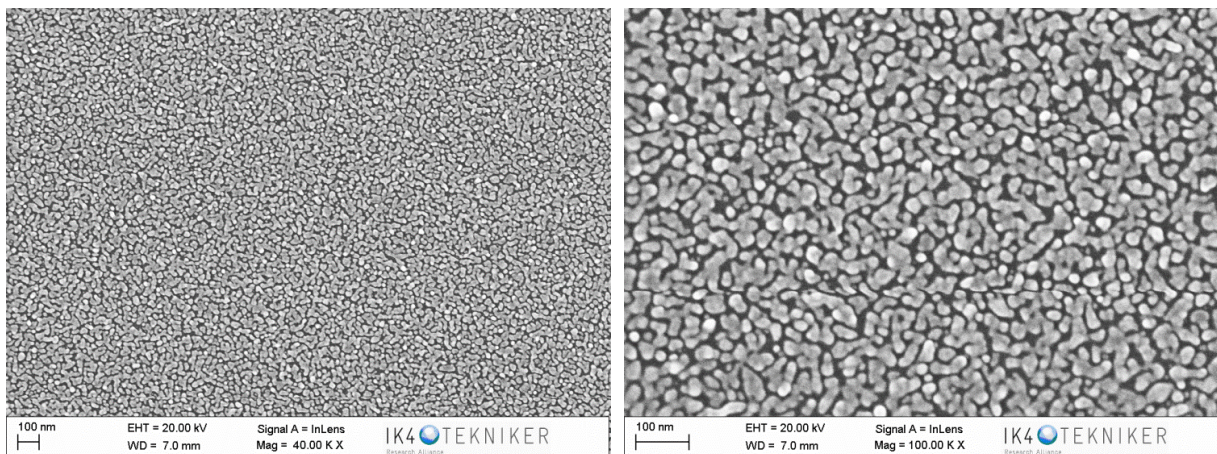
He flow = 0 sccm



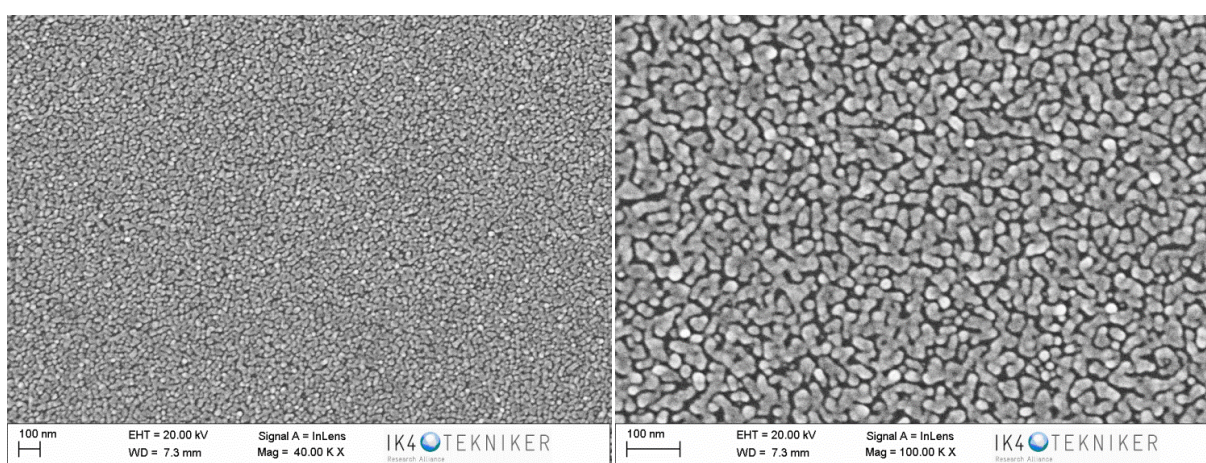
He flow = 5 sccm



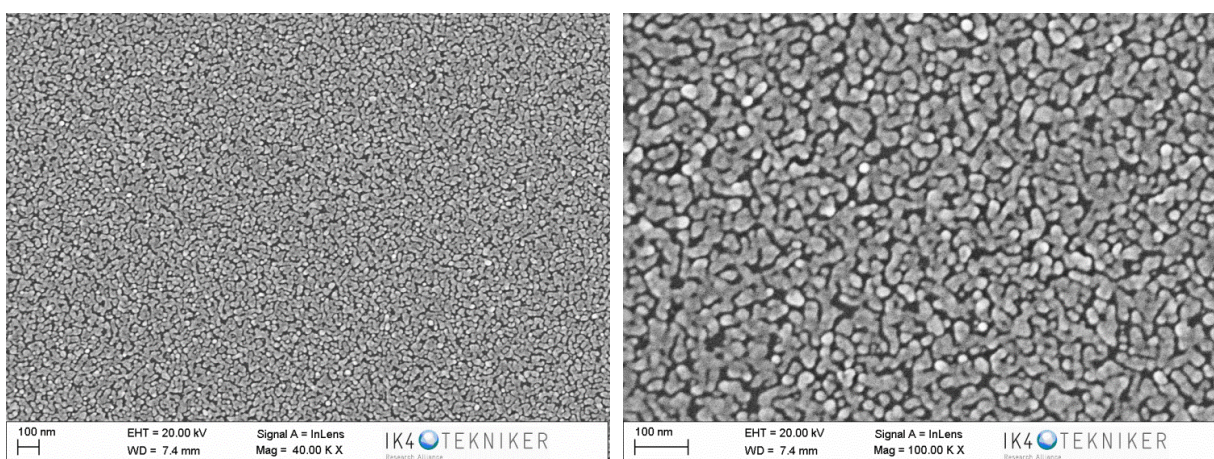
He flow = 10 sccm



He flow = 15 sccm



He flow = 25 sccm



He flow = 35 sccm

Figura 31: Vista al SEM de las muestras para los diferentes flujos de helio estudiados

Examinando estas imágenes se puede verificar la estrecha relación que existe entre el flujo de helio y la densidad de nanopartículas. La primera de las imágenes muestra el resultado de un ensayo sin la aplicación de helio, y en ella la presencia de las nanopartículas es

prácticamente nula. A poco que se suministra algo de helio (5sccm) el número de nanopartículas es bastante mayor. Sin embargo, el incremento más pronunciado se produce al aumentar el flujo de helio a 10 sccm. Aquí, la imagen contrasta con las dos anteriores no sólo por un aumento de la densidad, sino por la aparición de aglomerados de mayor tamaño, fruto de la acumulación y coalescencia de las nanopartículas, siendo ambos un indicativo de que se ha depositado mayor cantidad de material. Para un flujo de 15 sccm, la cantidad de material depositado vuelve a aumentar hasta el punto de que éste recubre toda la superficie. Esto se repite para los sucesivos ensayos, cuyas imágenes muestran aspectos muy similares, lo que impide, por el momento, sacar una conclusión en torno a ellos.

Como ocurrió con el estudio del flujo de argón, se estudiaron las imágenes del SEM mediante el programa ImageJ y se calcularon las densidades de nanopartículas para los tres primeros casos, dada la ausencia de nanopartículas aisladas a partir de 15 sccm de flujo. Los resultados se muestran a continuación de manera gráfica.

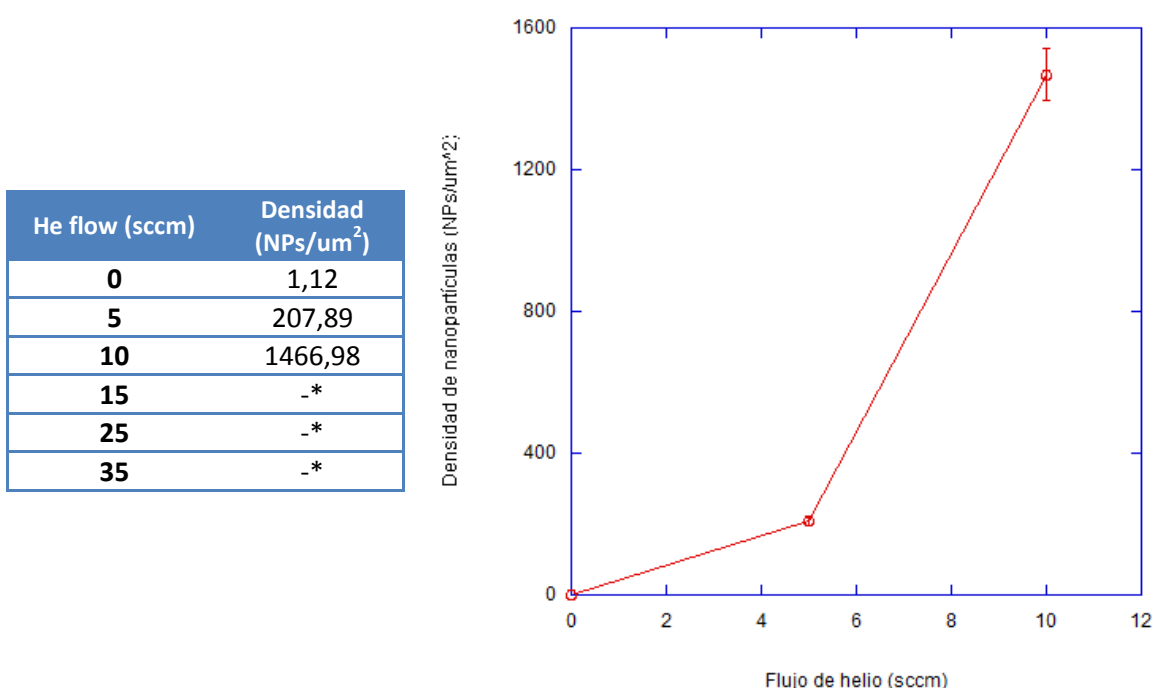


Figura 32: Densidad de nanopartículas depositadas en función del flujo de helio. *En las muestras correspondientes a los flujos de 15, 25 y 35 sccm de helio no es posible determinar la densidad debido a que ya no contienen nanopartículas aisladas sino capas de aglomerados que recubren toda la superficie.

Como era de esperar, el valor de densidad calculado para el proceso sin helio es, con 1 $\text{NP}/\mu\text{m}^2$, muy próximo a cero. Para un flujo de 5 sccm, el valor obtenido ($207 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$), lejos de ser un valor alto es muy superior al primero. La gráfica muestra un crecimiento muy similar a una curva exponencial y evidencia el papel tan significativo del helio en el proceso. Esta fuerte dependencia se fundamenta en que el helio ayuda, por un lado, en el propio proceso de síntesis refrigerando las partículas recién generadas y reduciendo su probabilidad de disociación, y por otro, actuando como gas de arrastre y ayudando a las nanopartículas a viajar desde la cámara de agregación hasta la cámara de deposición.

En cuanto al análisis de las tres muestras restantes, debido a la incapacidad de estudiarlas de manera analítica, se optó por un estudio de forma visual. Para ello, se tomaron nuevas imágenes de SEM, pero desde una perspectiva tridimensional, de manera que fuese posible un análisis en altura, es decir, determinar el espesor de la capa de material, la acumulación de los aglomerados en varias capas, etc.

En la siguiente página se muestran las imágenes con una vista al SEM girada 50 grados con respecto al eje horizontal y a la misma escala de aumentos para que la comparativa entre ellas sea válida (Figura 33).

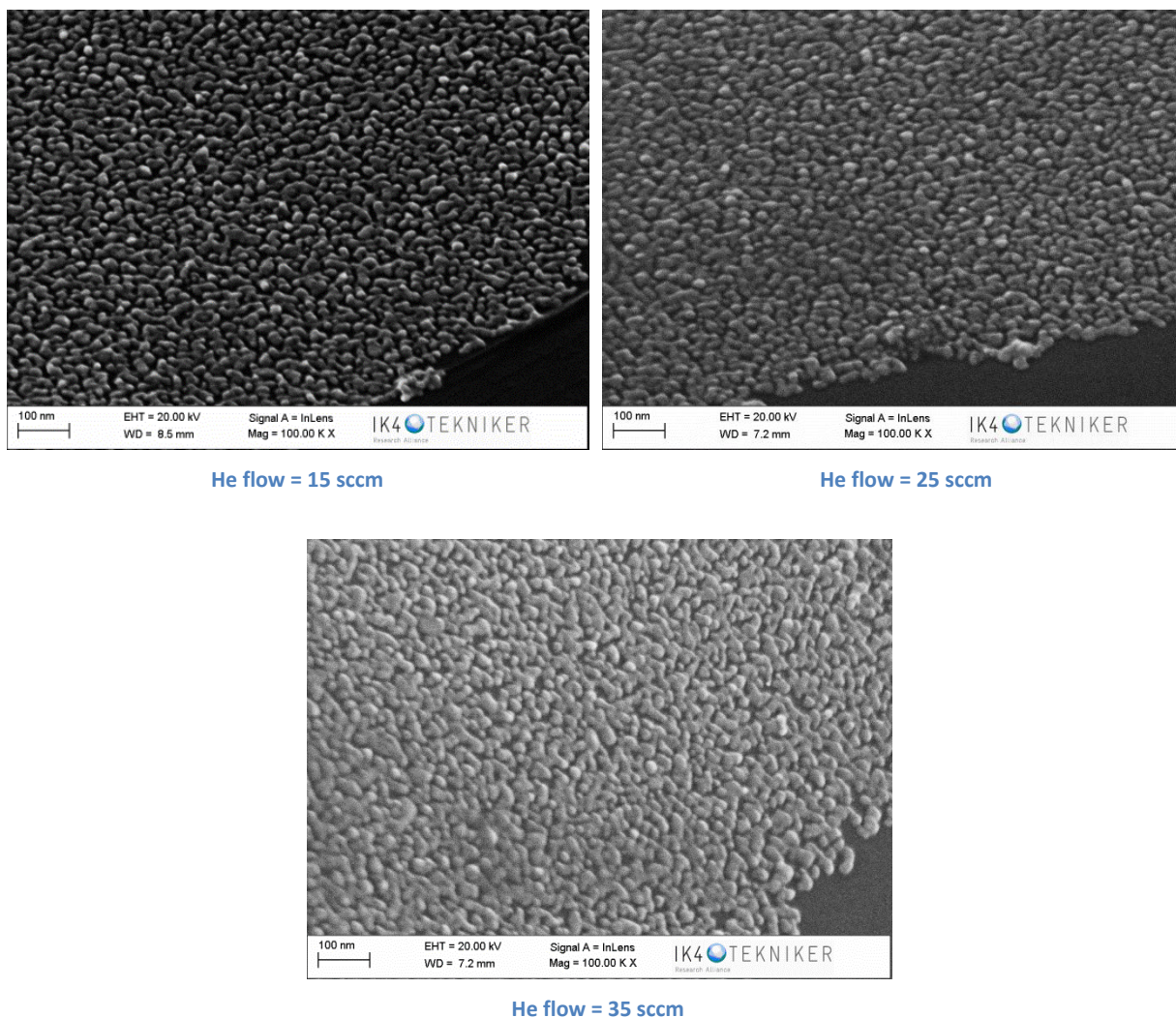
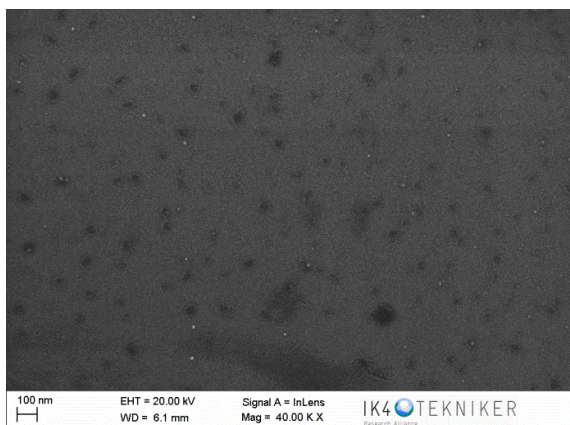


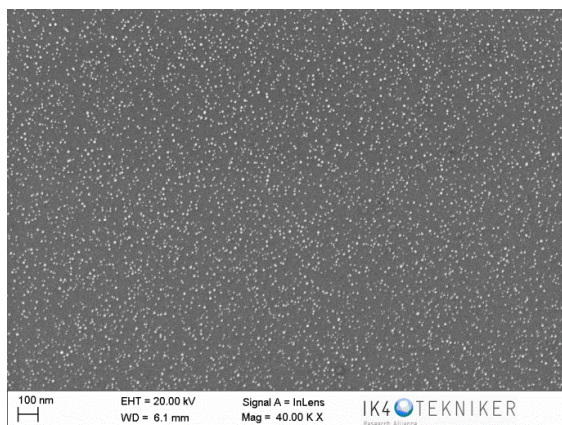
Figura 33: Imágenes en tres dimensiones de muestras para flujos de 15, 25, 35 sccm de helio

Las imágenes muestran estructuras prácticamente idénticas, compuestas por una monocapa de aglomerados. Tampoco se observan diferencias en el tamaño de dichos aglomerados. Esta similitud entre las muestras parece indicar que a partir de 15 sccm de helio la tasa de deposición de nanopartículas se estabiliza. Esto se debe probablemente a que para dicho flujo ya todas las nanopartículas generadas son transportadas a la siguiente cámara. La capacidad de arrastre del helio no aumenta por mucho que aumente su flujo.

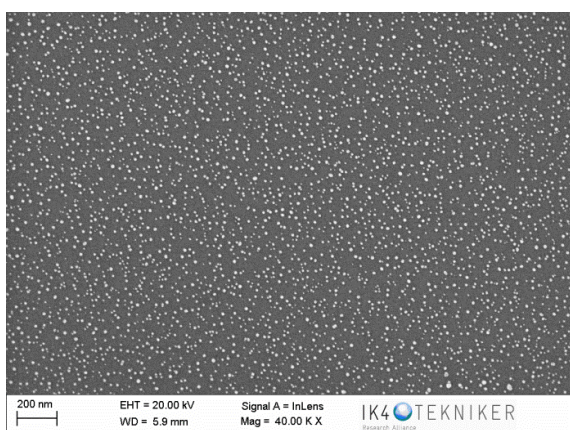
Por último, en cuanto al estudio de la densidad de nanopartículas se refiere, se procede a mostrar parejas de ensayos, realizados bajo las mismas condiciones, con flujos de argón de 30, 40 y 50 sccm y que sólo difieren entre ellos en el uso o no de helio. Las correspondientes imágenes se pueden visualizar en la siguiente página (Figura 34) y resultan de mucha utilidad para comprender hasta qué extremo influye este parámetro. El flujo de helio escogido ha sido de 15 sccm, ya que como se ha podido ver anteriormente, es el caudal para el cual se obtiene la mayor tasa de deposición de nanopartículas.



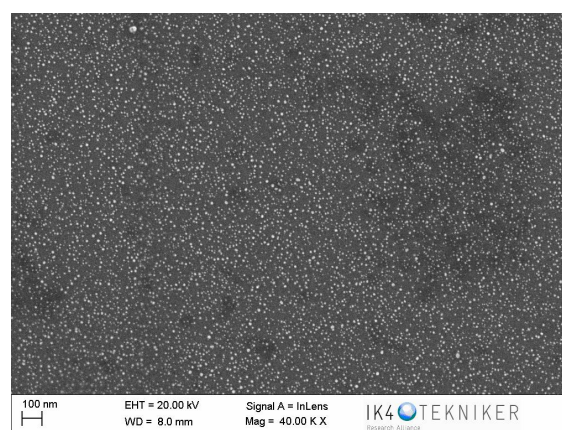
Ar flow: 30 sccm | He flow: 0 sccm



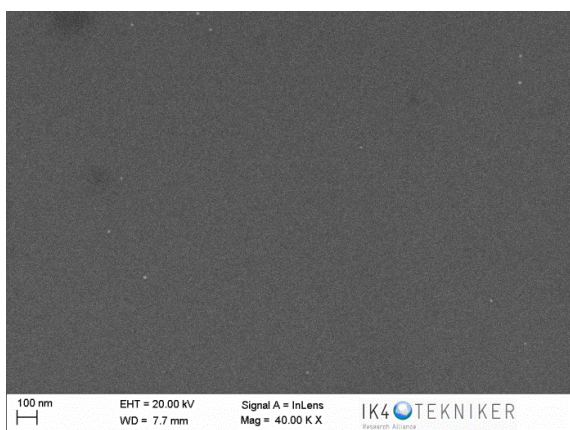
Ar flow: 30 sccm | He flow: 15 sccm



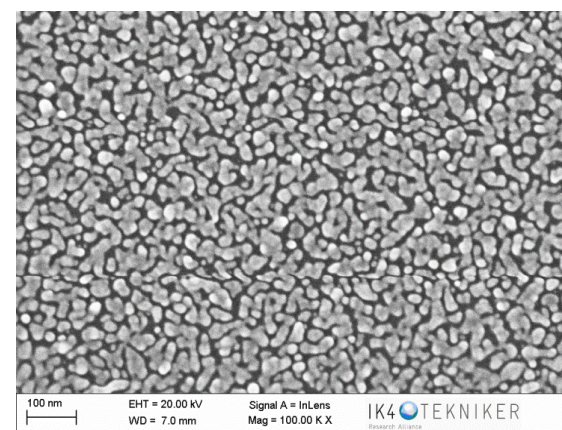
Ar flow: 40 sccm | He flow: 0 sccm



Ar flow: 40 sccm | He flow: 15 sccm



Ar flow: 50 sccm | He flow: 0 sccm



Ar flow: 50 sccm | He flow: 15 sccm

Figura 34: Comparativa entre el uso o no de helio en la tasa de deposición de nanopartículas

Las imágenes de la izquierda muestran los resultados obtenidos para diferentes flujos de argón y en la columna derecha se presentan los ensayos con argón y helio. En la primera comparativa (30 sccm de argón) ya resulta evidente el cambio, pasando de las $10 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ a las $764 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. En el segundo caso (40 sccm de argón) la diferencia no es tan grande, debido a que la primera muestra presenta de por sí una gran cantidad de nanopartículas (también en ensayos con sólo argón, el caudal de 40 sccm siempre demostró ser el mejor proceso). Para este caso la densidad aumenta de $934 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ a $2003 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. Es en el último de los casos (50 sccm de argón), como ya se ha visto donde la comparativa toma el resultado más sorprendente, pasando de prácticamente no tener nanopartículas ($1 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$) a obtener una monocapa de aglomerados a lo largo de toda la superficie.

Para finalizar el estudio del helio, se analizó el crecimiento de las nanopartículas. Para ello, se repitieron tres ensayos, variando el flujo de helio pero con un tiempo mucho menor, de apenas 5 segundos, con el objetivo de garantizar una distribución de nanopartículas perfectamente aisladas. Los parámetros que caracterizaron tales procesos, así como las imágenes con la distribución de las nanopartículas en cada caso se recogen a continuación:

Tiempo	Ar flow (sccm)	He flow (sccm)	I (A)	P (W)	Presión proceso cámara deposición (mbar)	Presión proceso cámara agregación (mbar)	Posición Nanogen (mm)
5 s	50	5	0,05	15,55	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	95
5 s	50	15	0,05	15,43	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
5 s	50	35	0,05	15,50	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-1}$	95

Tabla 5: Valores de los parámetros en el estudio del tamaño medio de nanopartícula en función del helio

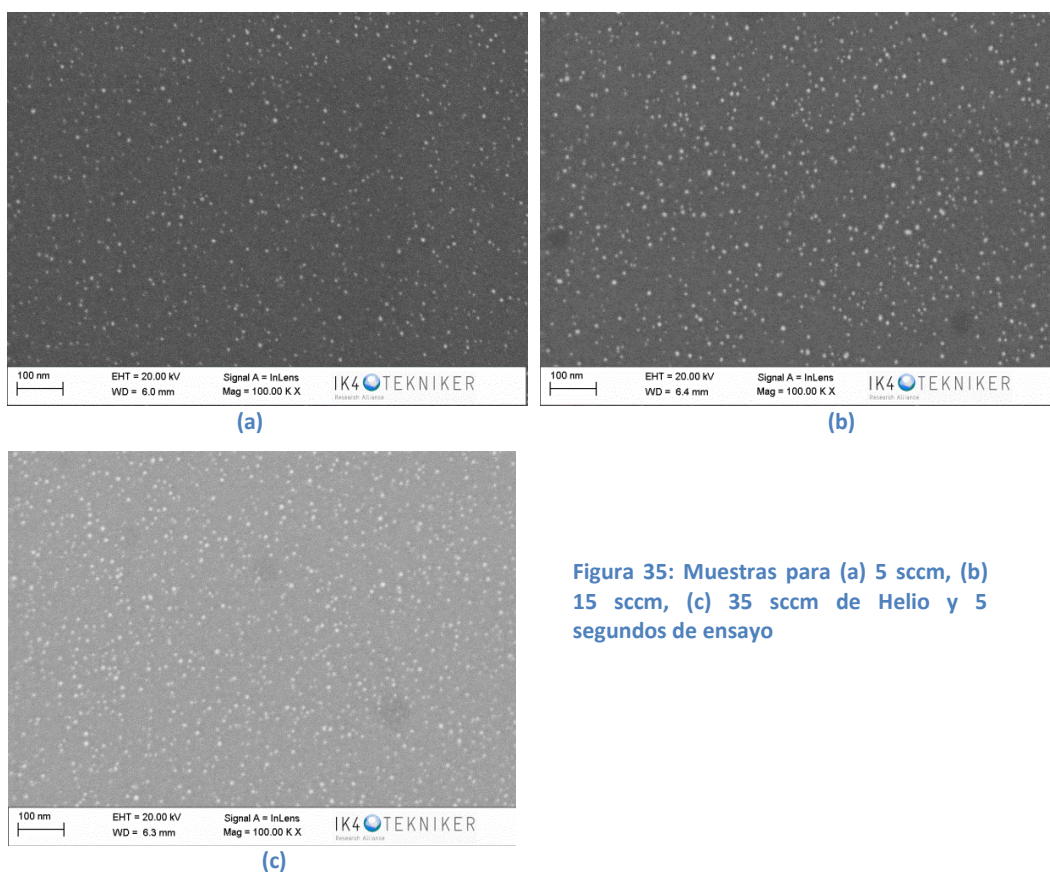


Figura 35: Muestras para (a) 5 sccm, (b) 15 sccm, (c) 35 sccm de Helio y 5 segundos de ensayo

Seguidamente se muestran las lecturas en AFM para los tres ensayos previamente caracterizados:

1. Flujo de Helio: 5 sccm

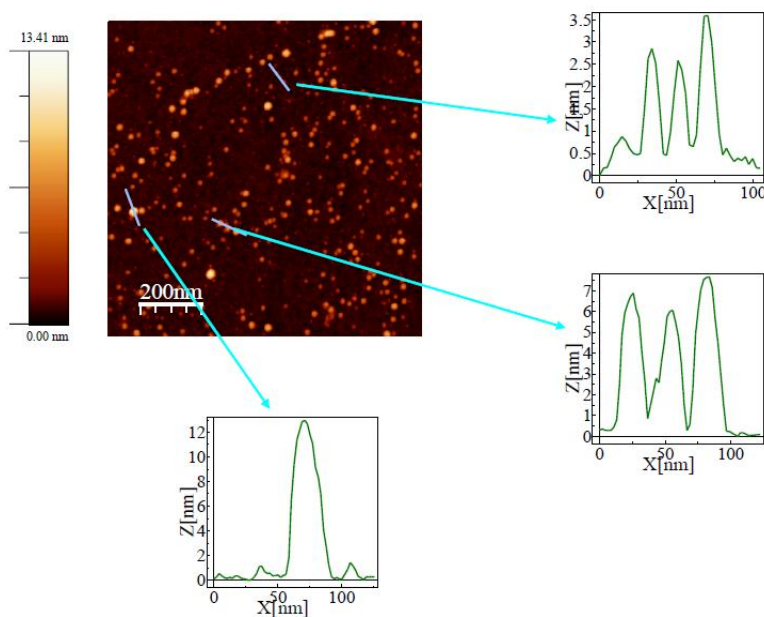


Figura 36: Muestra al AFM de una muestra de 5 sccm de helio y 5 segundos de ensayo

Se observa una distribución de diferentes tamaños, aunque bastante homogénea, pues las diferencias van desde los 2 nm hasta un máximo de 13 nm, con un valor medio entorno a los 8 nm.

2. Flujo de helio: 10 sccm

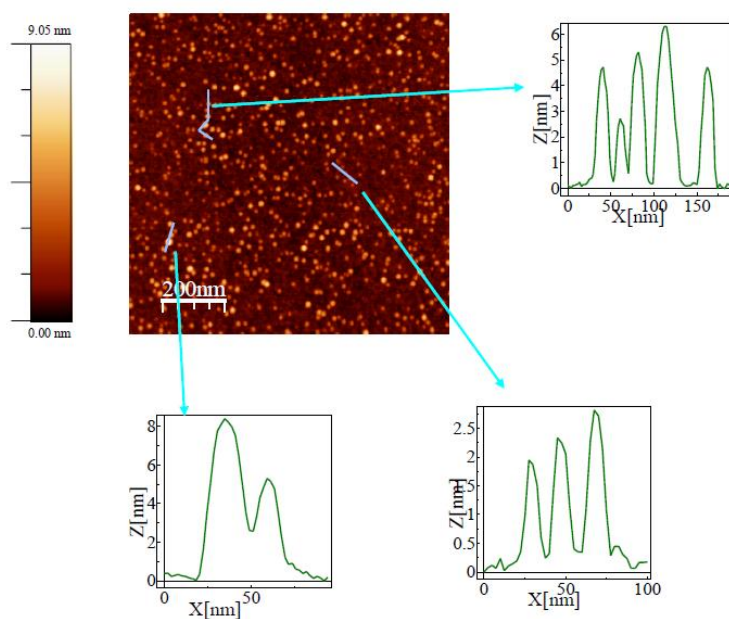


Figura 37: Muestra al AFM de una muestra de 15 sccm de helio y 5 segundos de ensayo

De nuevo se observan nanopartículas de diferente tamaño. En este caso el tamaño máximo observado es de 9 nm, el mínimo se mantiene en 2 nm y se puede estimar en unos 7-8 nm analizando la imagen.

3. Flujo de helio: 15 sccm

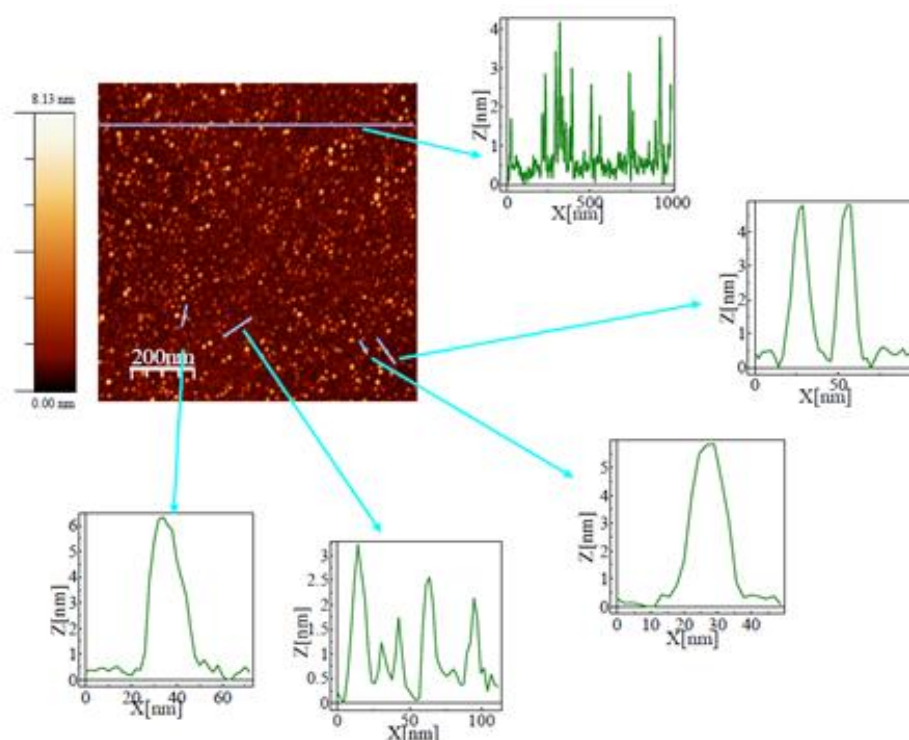


Figura 38: Muestra al AFM de una muestra de 35 sccm de helio y 5 segundos de ensayo

Misma observación que en los casos anteriores con respecto al tamaño, con unos valores mínimo y máximo de 2 nm y 8 nm respectivamente y un valor medio alrededor de los 4-5 nm.

Se observa como un aumento del flujo de helio ha producido una reducción en el tamaño de las nanopartículas, debido a que el arrastre del gas provoca que las nanopartículas estén menos tiempo en el interior de la cámara. Esta disminución es apreciable tanto en el tamaño máximo como en el tamaño medio de la distribución. El tamaño mínimo se ha mantenido en 2 nm, que es precisamente el límite de esta técnica.

Si se comparan estos valores con los obtenidos mediante análisis de imagen (ver tabla 6), se observa cómo éstos son muy parecidos, lo que valida el uso del software de análisis de imagen para obtener un valor aproximado de la distribución de tamaños.

Flujo de helio (sccm)	d (nm)
5	8,87
15	8,11
35	5,59

Tabla 6: Valores de diámetro promedio de las nanopartículas en función del flujo de helio

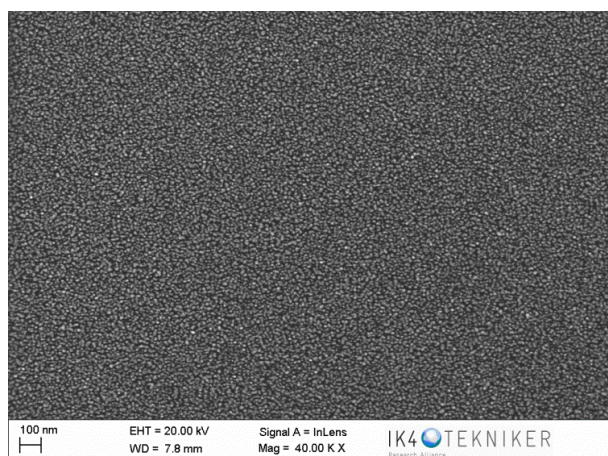
6.1.3 Influencia de la potencia

En lo que a la potencia del sputtering se refiere, el fabricante indica que un blanco de 1 pulgada de diámetro admite una corriente de alimentación de hasta 0,1 A, lo que equivale a unos 6 W/cm^2 de densidad de potencia. Es por eso que se realizaron 4 ensayos, tomando como valores de intensidad de corriente: 0,02 A; 0,05 A; 0,08 A y 0,1 A y con los demás parámetros constantes: flujo de argón a 50 sccm, flujo de helio a 15 sccm, longitud de agregación de 95 mm y diez minutos de tiempo de proceso. Los datos de cada uno de los ensayos se describen más detalladamente en la siguiente tabla:

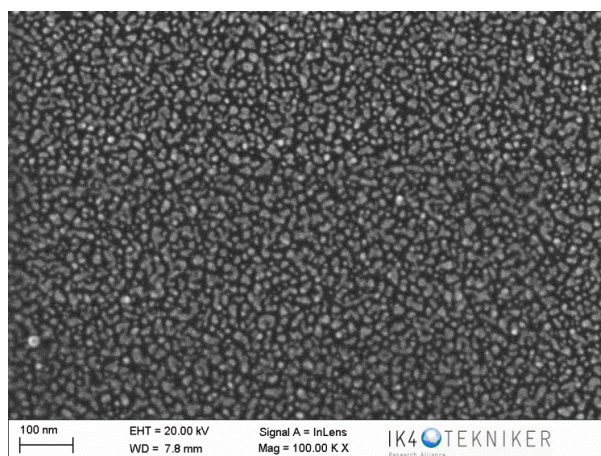
Tiempo (min)	Ar flow (sccm)	He flow (sccm)	Intensidad (A)	Potencia (W)	Presión proceso cámara deposición (mbar)	Presión proceso cámara agregación (mbar)	Posición Nanogen (mm)
10	50	15	0,02	5,45	$2,29 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	15	0,05	14,47	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	15	0,08	24,13	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
10	50	15	0,1	30,93	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95

Tabla 7: Condiciones de ensayo para determinar la influencia de la potencia

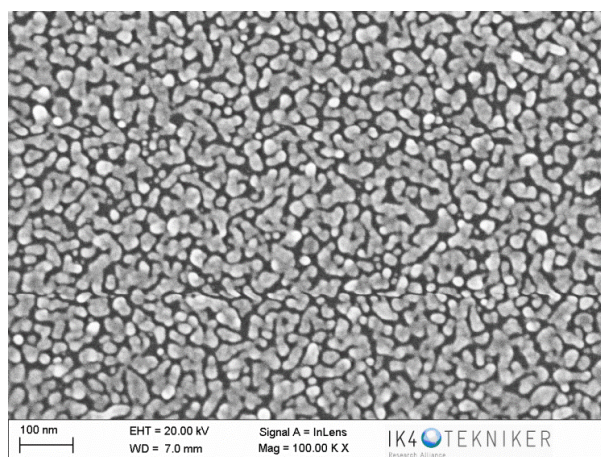
Las imágenes obtenidas del análisis de las muestras mediante microscopía electrónica han sido:



I=0,02 A



I=0,05 A



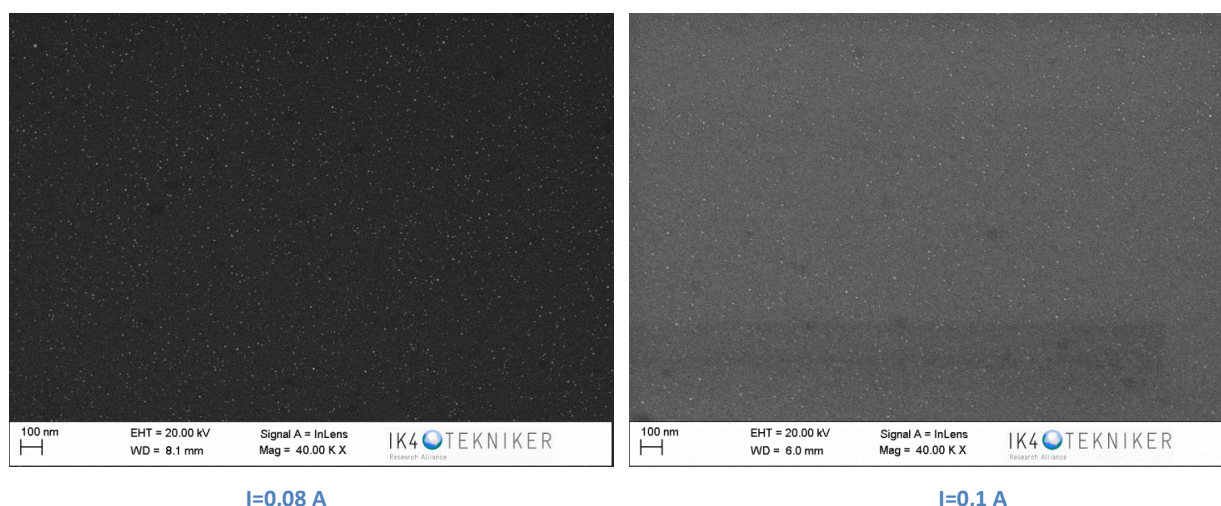


Figura 39: Muestras para los diferentes valores de potencia estudiados vistas mediante microscopia electrónica

A simple vista, se observa de forma clara como a valores de potencia más bajos el ratio de deposición es superior. Así la muestra correspondiente a 0,02 A (5,45 W; 1 W/cm²) se caracteriza por tener una gran densidad de aglomerados de un tamaño considerable y para un valor de 0,05 A (14,47 W; 2,85 W/cm²), se obtiene de nuevo una monocapa de aglomerados que cubre toda la superficie. Sin embargo, en la imagen correspondiente a 0,08 A (24,13 W; 4,76 W/cm²), se observa una reducción tanto en el tamaño de los agregados depositados (se obtuvieron nanopartículas aisladas) como una menor densidad de éstos, lo que evidencia una reducción de la tasa de deposición. Esta tendencia continúa con el último de los ensayos, con una intensidad de 0,1 A (30,93 W; 6 W/cm²), en cuya imagen se observan de nuevo nanopartículas aisladas, aunque con una valor menor de densidad.

La potencia eléctrica del proceso tiene una incidencia directa sobre el fenómeno de sputtering, de forma que una mayor potencia aplicada aumenta la cantidad de átomos arrancados. Esto podría hacer pensar que la cantidad de nanopartículas depositadas debe ser mayor a mayor potencia aplicada. Sin embargo, las imágenes demuestran que esta relación no se cumple en todo momento. La razón se encuentra en la densidad de partículas en el interior de la cámara de agregación. Así, se observa que para valores de potencia bajos, una mayor potencia implica un mayor número de átomos arrancados que se aglomeran para dar lugar a las nanopartículas (muestras de 0,02 A y 0,05 A). A partir de un cierto valor de intensidad la tasa de arranque de partículas es tan elevada, que la alta densidad de partículas en la cámara provoca que éstas choquen con más frecuencia, perdiendo energía en el proceso y no sean capaces de viajar a la siguiente cámara. De ahí se justifica la diferencia significativa entre las muestras de 0,05 A y 0,08 A y la tendencia decreciente en nanopartículas al pasar de 0,08 A a 0,1 A. El cálculo de la densidad mediante el software de análisis de imagen (tabla 8) viene a reafirmar las observaciones de las imágenes.

I (A)	Densidad (NPs/μm ²)
0,02	1475,91
0,05	- *
0,08	635,51
0,1	200,24

Tabla 8: Densidad de nanopartículas depositadas en función de la potencia. * El valor a 0,05 A no se ha podido determinar

6.1.4 Influencia de la longitud de agregación

El dispositivo de desplazamiento lineal tiene un límite de 95 mm, por lo que se decidió ensayar con tres medidas correspondientes con el 30% el 60% y el total del recorrido máximo (30, 60 y 95 mm respectivamente). El resto de parámetros se mantuvieron constantes: flujo de argón a 50 sccm, flujo de helio a 15 sccm, intensidad de 0,05 amperios y diez minutos de tiempo de proceso. En la siguiente tabla se describen más detalladamente cada uno de los ensayos:

Tiempo (min)	Ar flow (sccm)	He flow (sccm)	Intensidad (A)	Potencia (W)	Presión proceso cámara deposición (mbar)	Presión proceso cámara agregación (mbar)	Posición Nanogen (mm)
10	50	15	0,05	14,97	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	30
10	50	15	0,05	14,54	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	60
10	50	15	0,05	14,33	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95

Tabla 9: Condiciones de ensayo para determinar la influencia de la longitud de agregación

Las siguientes imágenes al SEM muestran el resultado de cada ensayo:

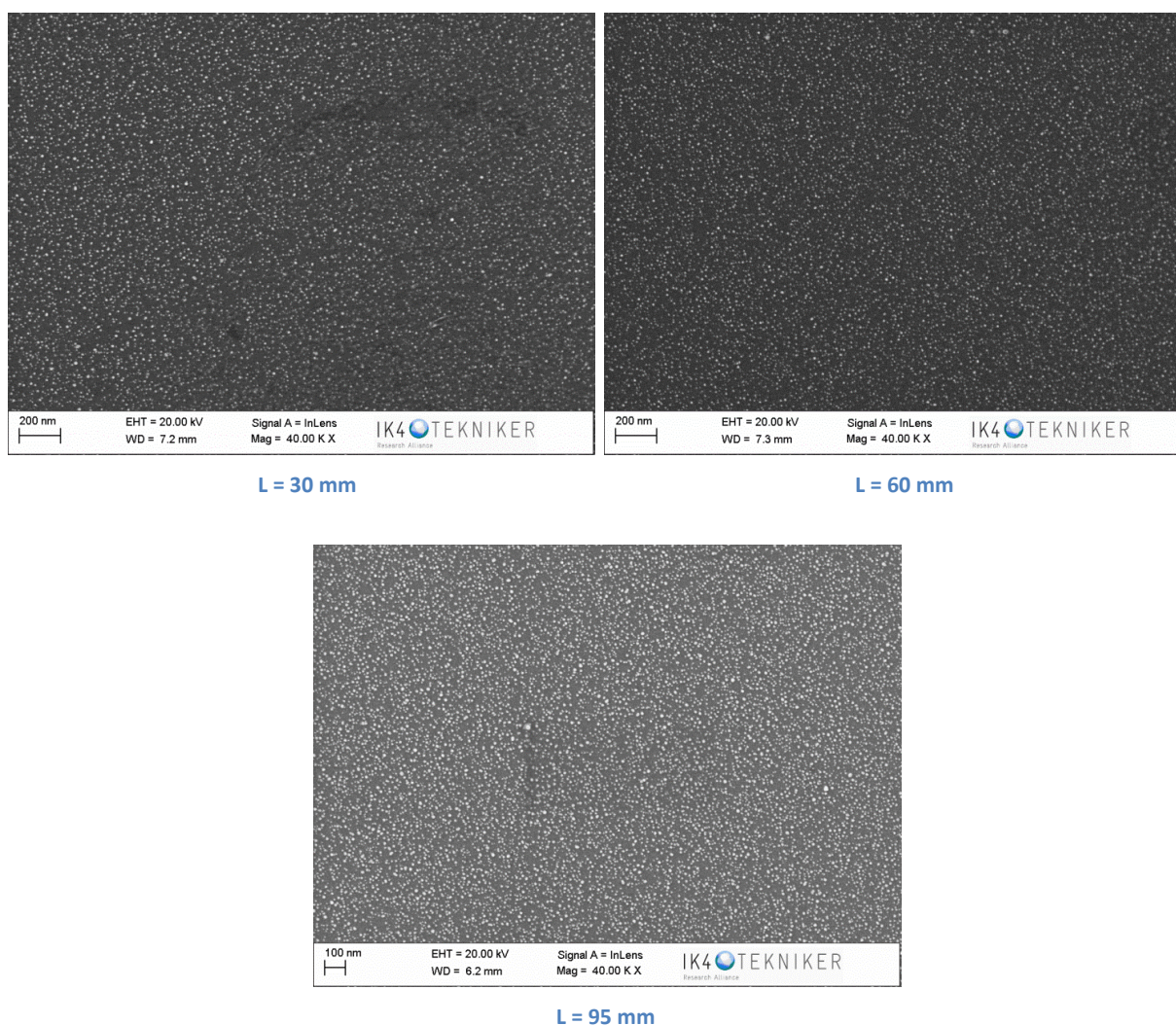


Figura 40: Aspecto de los sustratos depositados con nanopartículas en el estudio de la longitud de agregación, obtenidas mediante microscopía óptica

De acuerdo con las imágenes, no parece haber gran diferencia en el aspecto que presentan los sustratos, con una distribución compuesta de nanopartículas aisladas y con valores de densidad semejantes. Las imágenes se estudiaron mediante análisis de imagen a fin de obtener un valor que fuese representativo. Los resultados de dicho análisis se recogen en la siguiente tabla:

Longitud de agregación (mm)	Densidad (NPs/ μm^2)
30	1893,14
60	1733,30
95	1870,01

Tabla 10: Valores de densidad de nanopartículas para diferentes valores de longitud de agregación

De manera gráfica:

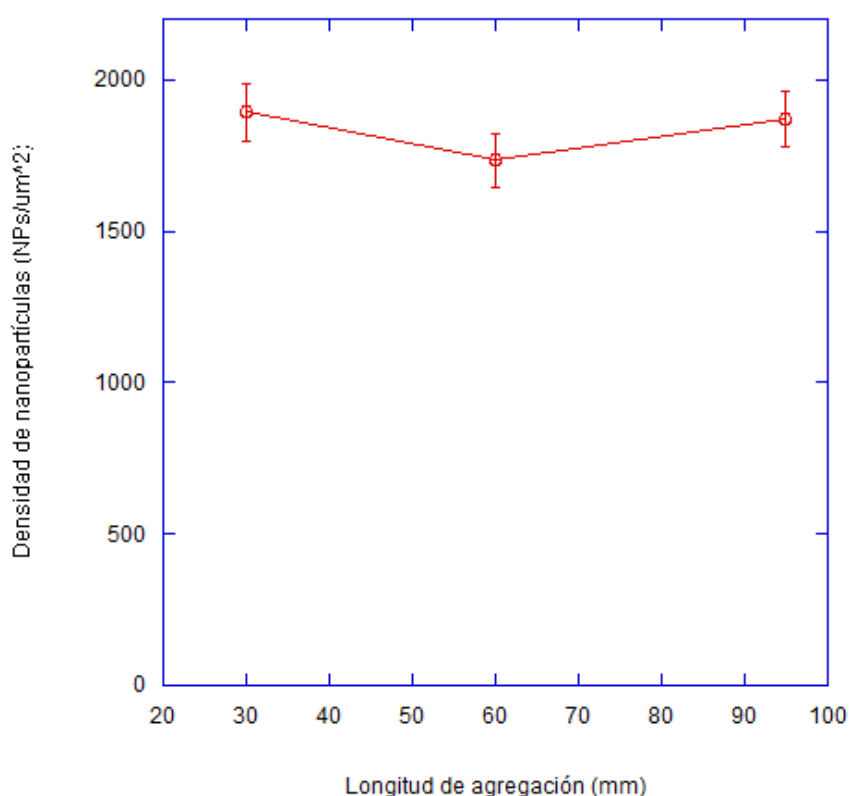


Figura 41: Densidad de nanopartículas en función de la longitud de agregación

Las lecturas obtenidas demuestran que la longitud de agregación no tiene ninguna incidencia sobre la densidad de nanopartículas. En los tres experimentos se han obtenido densidades entorno a $1.800 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$, siendo la diferencia entre ellas achacable a una cuestión de variabilidad.

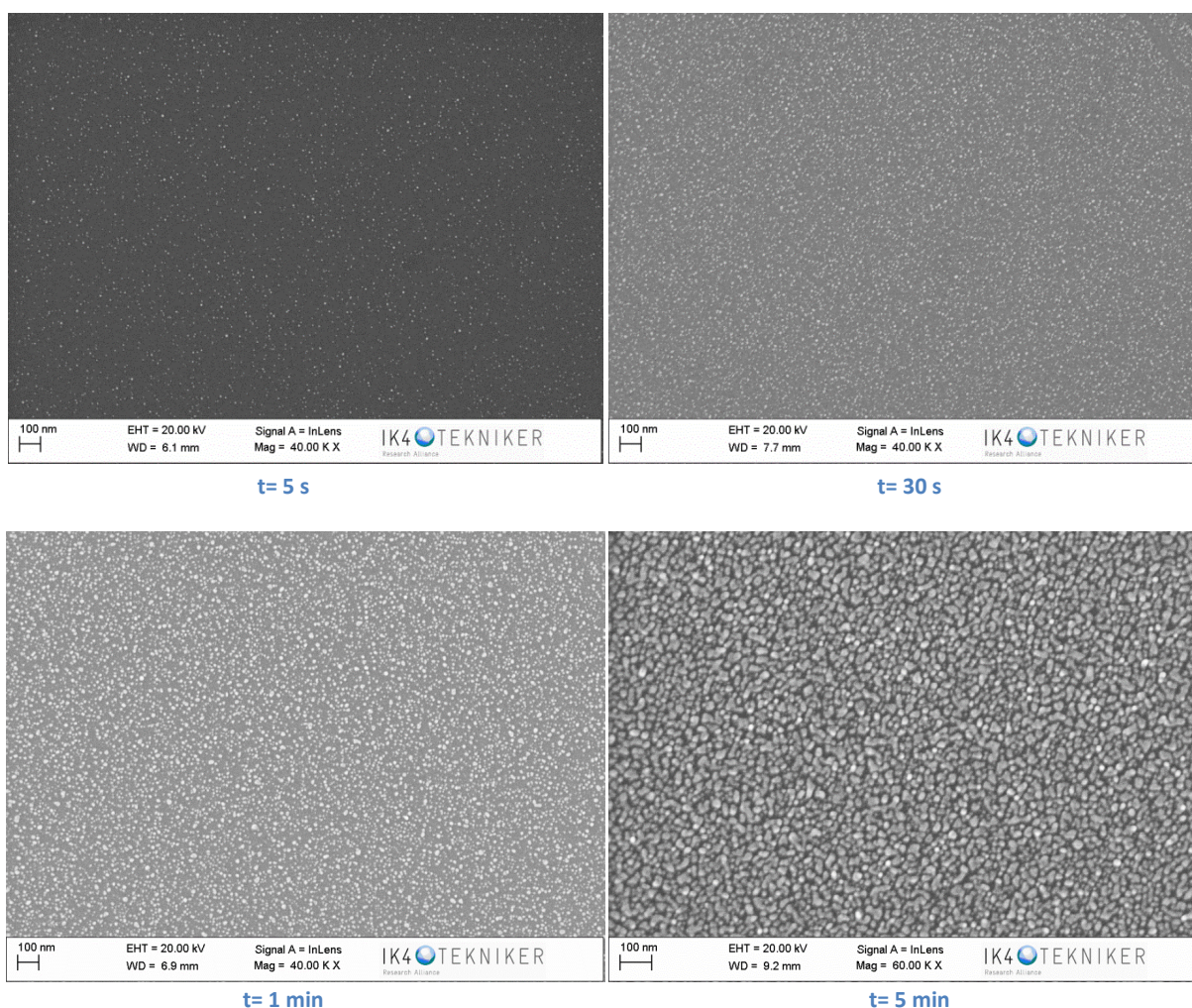
6.1.5 Evolución en el tiempo

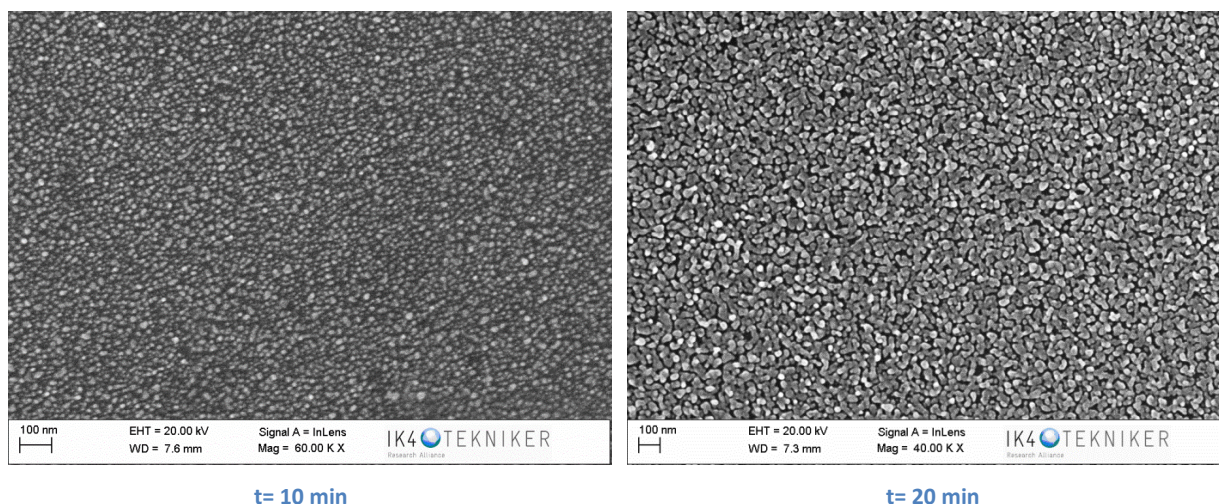
Para determinar la evolución en el tiempo se realizaron un total de 4 ensayos, con unas duraciones que varían desde unos pocos segundos hasta varios minutos, manteniendo el flujo de argón en 50 sccm, el flujo de helio en 15 sccm, la intensidad en 0,05 amperios y la longitud de agregación en 95 mm. La siguiente tabla recoge los valores que caracterizan cada uno de los ensayos:

Tiempo	Ar flow (sccm)	He flow (sccm)	Intensidad (A)	Potencia (W)	Presión proceso cámara deposición (mbar)	Presión proceso cámara agregación (mbar)	Posición Nanogen (mm)
5 s	50	15	0,05	14,81	$2,29 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
30 s	50	15	0,05	15,14	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
1 min	50	15	0,05	15,65	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
5 min	50	15	0,05	14,92	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
10 min	50	15	0,05	14,75	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
20 min	50	15	0,05	13,42	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95

Tabla 11: Condiciones de ensayo para determinar la evolución en el tiempo

En la siguiente figura uno puede observar el aspecto de cada muestra para los diferentes tiempos de ensayo:





Viendo las imágenes, llama la atención el poco tiempo que es necesario para encontrar nanopartículas depositadas, pues con únicamente cinco segundos de ensayo ya se pueden observar nanopartículas en un número considerable.

Las tres primeras imágenes muestran nanopartículas aisladas que van aumentando en cantidad a medida que aumenta el tiempo del ensayo. En la tercera de las muestras (1 min) las nanopartículas parecen ser de mayor tamaño, en comparación con las dos primeras.

A partir de la muestra de 5 minutos de ensayo, las nanopartículas dan paso a aglomerados con un tamaño notablemente más grande y que cubren casi la totalidad de la superficie, aunque aún se distinguen zonas de sustrato. El resultado obtenido para un tiempo de 10 minutos fue muy parecido. Por último, la muestra aparece recubierta con aglomerados a los 20 minutos. Siendo estos aglomerados, aparentemente más grandes.

Las siguientes imágenes son vistas en tres dimensiones con el microscopio electrónico, que permiten hacerse una mejor idea del aspecto de las muestras correspondientes a 5, 10 y 20 minutos de ensayo.

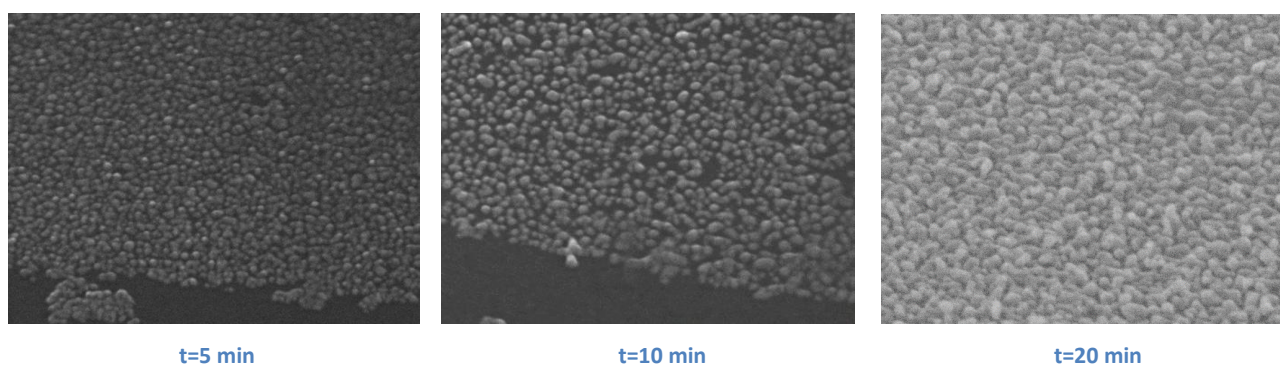


Figura 42: Imágenes en tres dimensiones para las muestras de 5, 10 y 20 minutos

Como ya ha pasado en el estudio de otros parámetros, algunas de las imágenes no pudieron ser analizadas al carecer de nanopartículas aisladas y bien definidas. Se mostrarán por tanto los resultados correspondientes a 5 y 30 segundos y un minuto, donde la medición fue posible, en la tabla y gráfica que siguen.

Tiempo (s)	Densidad (NPs/ μm^2)
5	818,34
30	1423,9
60	1522,6

Tabla 12: Valores de densidad de nanopartículas en función del tiempo hasta los 60 segundos

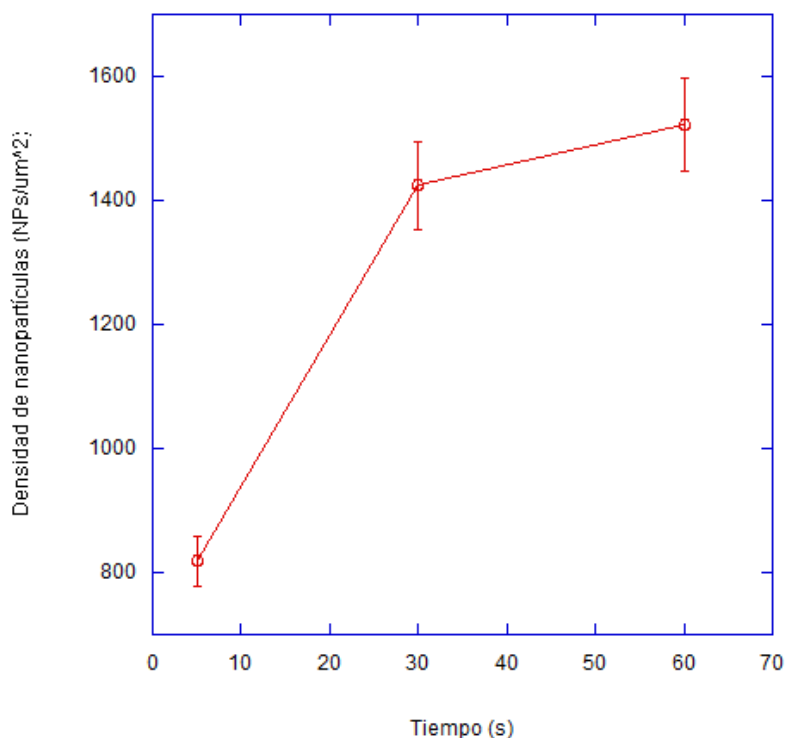


Figura 43: Valores de densidad de nanopartículas en función del tiempo hasta los 60 segundos

Observando los datos recogidos en la tabla, vemos como bajo estas condiciones la tasa de deposición de nanopartículas es elevada, si uno se fija en el valor obtenido para sólo cinco segundos de proceso, 818,34 NPs/ μm^2 . Este valor sigue aumentando de manera pronunciada para los 30 segundos, hasta prácticamente duplicar el primer valor con 1423,9 NPs/ μm^2 . A partir de ese momento el aumento se reduce (1522,6 NPs/ μm^2 , un aumento de sólo el 6,5% para el doble de tiempo), este comportamiento asintótico que toma la curva se debe muy probablemente a que gran parte de la superficie ya contiene nanopartículas y a que la mayor parte de las nuevas nanopartículas que van llegando empiezan a aglomerarse con las que ya se encontraban en el sustrato, mientras que las que aterrizan sobre zonas limpias son cada vez menos. Esto justificaría, por otra parte, el aumento en el tamaño a partir de un minuto de ensayo, también constatable a partir del cálculo del diámetro medio mediante análisis de imagen (ver tabla 13).

Tiempo (s)	d (nm)
5	8,11
30	9,43
60	13,83

Tabla 13: Incremento del tamaño promedio de nanopartícula en función del tiempo

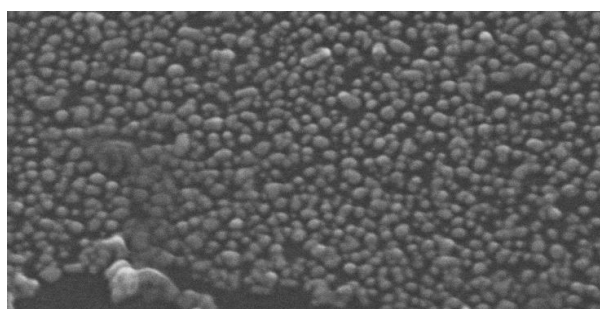
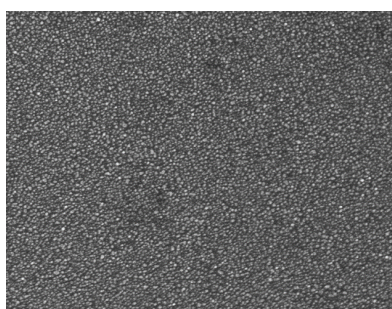
6.1.6 Repetitividad del equipo

El último factor analizado fue la reproducibilidad del proceso, para ello se compararon una serie de ensayos los cuales, perteneciendo al estudio de parámetros diferentes, presentan los mismos valores de parámetro de proceso, tal y como se muestra en la tabla inferior (Tabla 14), aunque espaciadas en el tiempo. Concretamente la segunda muestra se corresponde con un ensayo realizado 8 días después del primero, mientras que la diferencia con el ensayo de la tercera muestra fue de 11 días. El blanco usado fue el mismo en los tres casos.

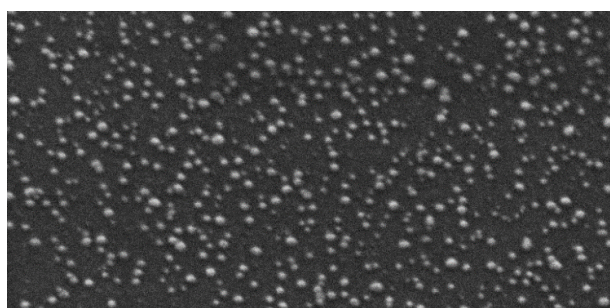
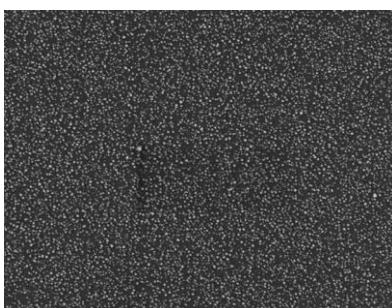
Nº muestra	Tiempo (min)	Ar flow (sccm)	He flow (sccm)	Intensidad (A)	Potencia (W)	Presión proceso cámara deposición (mbar)	Presión proceso cámara agregación (mbar)	Posición Nanogen (mm)
1	10	50	15	0,05	14,75	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
2	10	50	15	0,05	14,33	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95
3	10	50	15	0,05	14,47	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	95

Tabla 14: Condiciones de ensayo para determinar la repetitividad

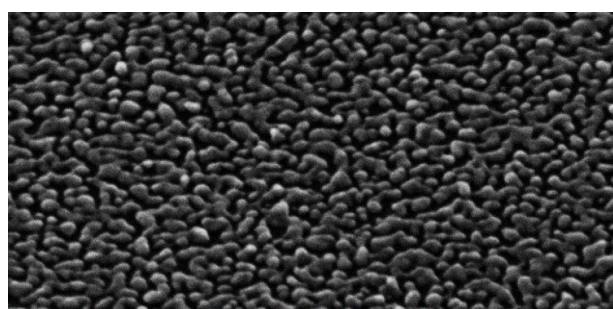
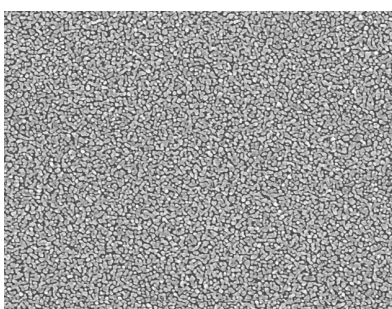
A continuación se muestran una vista superior y una vista girada de cada una de las muestras:



Muestra 1



Muestra 2



Muestra 3

Figura 44: Vista superior y una vista girada de las muestras en el estudio de la repetibilidad

Como se puede ver en las imágenes, parece existir una variabilidad importante en los procesos, con un total de tres perfiles diferentes, una muestra con nanopartículas aisladas (aunque con una densidad elevada) y dos muestras compuestas de aglomerados con diferentes niveles de recubrimiento superficial (si bien las diferencia entre ambas no es excesivamente grande). Esta variabilidad, por el contrario, parece estar limitada a ensayos pertenecientes a diferentes grupos. Ya se ha visto como dentro de cada batería de ensayos, enfocadas a estudiar cada uno de los parámetros y realizados dentro de un espacio de unos pocos días, no se han apreciado resultados anómalos, han demostrado ser coherentes con la teoría. Al no darse entre experimentos del mismo grupo, no afecta a las tendencias descubiertas en cada uno de los parámetros.

En cualquier caso, esta variabilidad se atribuye a factores relacionados con la refrigeración del cátodo.

6.2 Estudio del sensor LSPR con nanopartículas de plata

Una de las aplicaciones más relevantes de las nanopartículas de plata es su uso en biosensores con alta sensibilidad.

6.2.1 Biosensores según el principio LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance)

Un plasmón de superficie es la oscilación que experimentan los electrones en la superficie de un metal en contacto con un medio dieléctrico cuando incide sobre ellos radiación electromagnética bajo unas condiciones determinadas. Esta oscilación se propaga a lo largo de la interfaz metal-dieléctrico hasta que termina por disiparse.

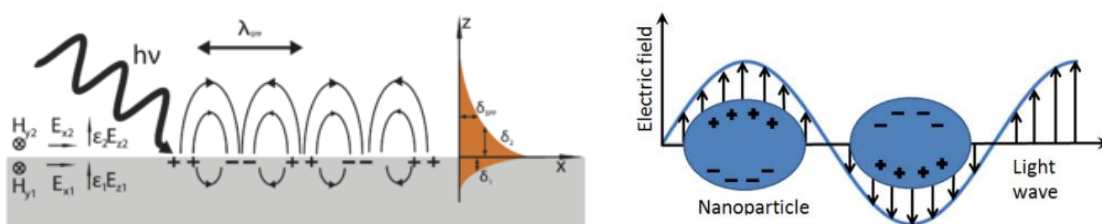


Figura 45: Izquierda: Plasmón de superficie (Fuente: en.wikipedia.org). Derecha: Plasmón de superficie localizados en nanopartículas (Fuente: M.I. Haque Ansari, Shabir Hassan, Ahsanulhaq Qurashi, Firdous Ahmad Khanday, *Microfluidic-integrated DNA nanobiosensors*, *Biosensors and Bioelectronics* 85 247–260 (2016))

La principal aplicación de éste fenómeno se encuentra en dispositivos de detección, siendo la tecnología *Surface Plasmon Resonance* (SPR) la más habitual, que ha sido objeto de investigación durante muchos años y ya se encuentra actualmente en nivel comercial.

SPR (Surface Plasmon Resonance):

Si se tiene una superficie metálica (generalmente de plata u oro) en contacto con un medio dieléctrico (ej: un fluido) y se hace incidir un haz de luz sobre ella, para un cierto ángulo de incidencia, denominado ángulo de resonancia, se producirá el fenómeno de plasmón de superficie, parte de la energía será absorbida por el plasmón y la intensidad de la luz reflejada será menor, lo que se traduciría en una banda oscura sobre la luz recibida por el detector.

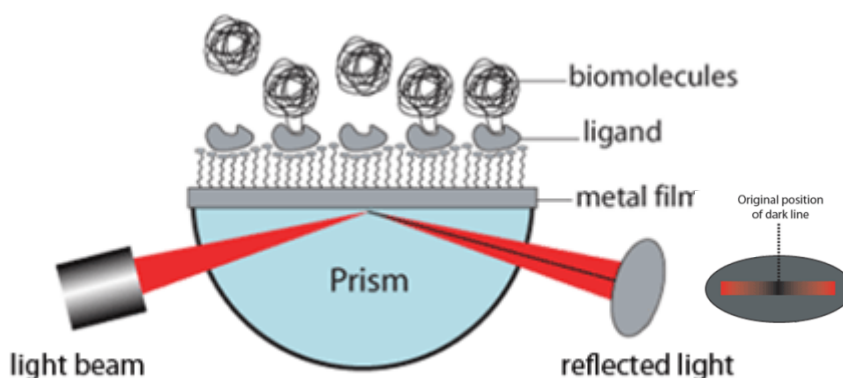
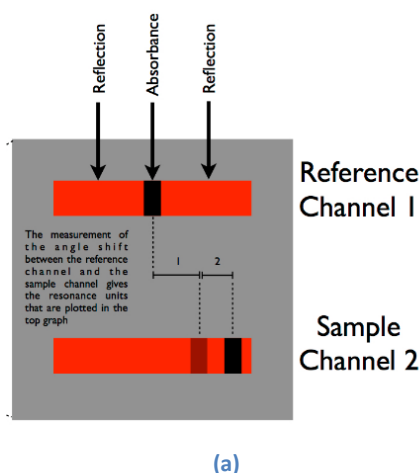
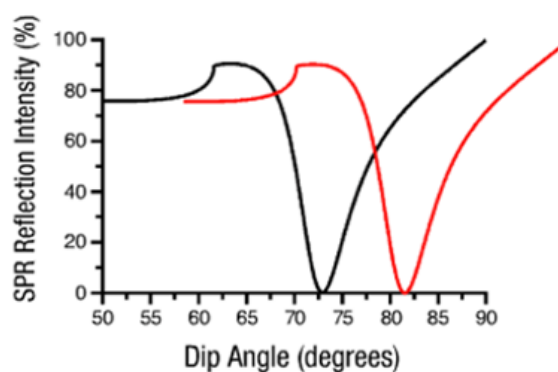


Figura 46: Fenómeno de resonancia el plasmón de superficie (Fuente: www.biosensingusa.com)

Este fenómeno es dependiente del índice de refracción del medio y se concentra en una zona muy próxima a la superficie. De esta forma, si se dota a la superficie de los ligandos adecuados, sería posible capturar las moléculas que se encuentran suspendidas en el fluido. Con las moléculas adheridas, el índice de refracción próximo a la superficie varía produciendo un cambio en el ángulo de mínima reflexión. Esta técnica se muestra efectiva para detectar moléculas adheridas y sus lecturas son, además, proporcionales a la cantidad de masa depositada.



(a)



(b)

Figura 47: Ejemplo del desplazamiento del ángulo de resonancia debido a la presencia de moléculas sobre la superficie: (a) Desplazamiento de la banda oscura en la luz reflejada que llega al detector (b) Desplazamiento de la curva de luz reflejada en la gráfica *ángulo de incidencia-intensidad de luz reflejada* (Fuente: en.wikipedia.org, www.biosensingusa.com)

Esta técnica permite obtener concentraciones de sustancias, con altísimos niveles de resolución, determinar la afinidad entre los ligandos y las moléculas del entorno así como medir las cinéticas o evolución temporal de las reacciones que ocurren sobre la superficie.

La razón por la cual el fenómeno sólo aparece para un ángulo determinado es debido a que el momento de la luz incidente (momento de los fotones) en la dirección de la superficie debe ser igual al momento del plasmón superficial. Como el momento de los fotones en el aire es inferior al del plasmón, la excitación de los electrones no es posible. Es por ello que, junto a la superficie metálica se coloca un prisma óptico que permita el paso de la luz y aumente el momento para que la condición de igualdad de momentos sea posible para un cierto ángulo.

LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance):

La tecnología de detección LSPR se fundamenta en el mismo fenómeno, pero guarda algunas diferencias, la principal y por la cual ha despertado interés, es el requerimiento de equipos más sencillos y la posibilidad de diseñar dispositivos portátiles además de tener zonas de detección mucho más localizadas. La mayor parte de los dispositivos experimentales ensayados hasta ahora se realizan con transmisión de luz. Se parte de una superficie nanoestructurada que permita el paso de la luz. Una configuración posible consiste en una lámina metálica con una matriz de nanoagujeros, de diámetro y separación menores que la longitud de onda de la luz. Así, cuando la luz incide de forma perpendicular, la lámina no se comporta como un cuerpo opaco sino que permite el paso de la luz en unas determinadas longitudes de onda. Estas longitudes de ondas, son longitudes de resonancia asociadas a plasmones superficiales localizados que transportan la luz que incide en las zonas opacas hacia las zonas transparentes.

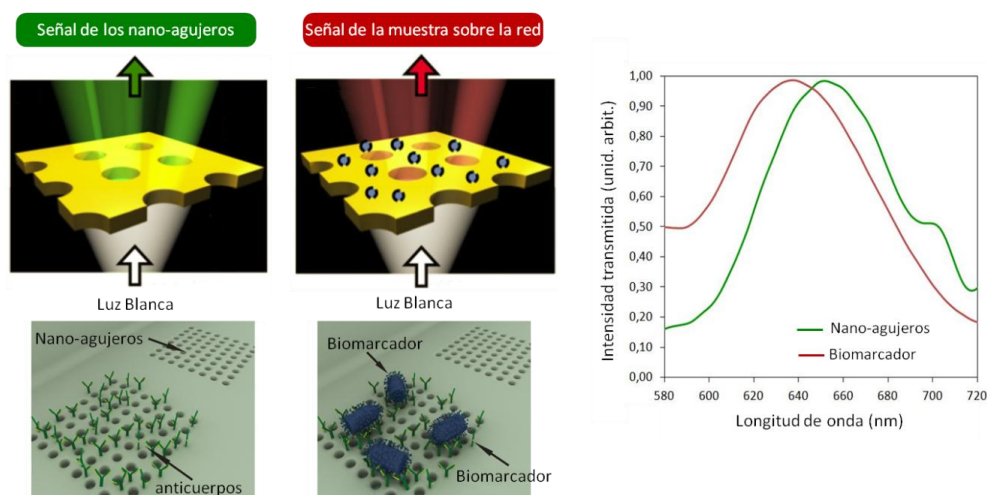


Figura 48: Desplazamiento de la señal del espectro de transmisión por la presencia de moléculas sobre la superficie (Fuente: Yanik, et. Al. An Optofluidic Nanoplasmonic Biosensor for Direct Detection of Live Viruses from Biological Media. Nano Letters, 2010)

Otra configuración consiste en utilizar nanopartículas depositadas sobre un sustrato transparente. El fenómeno de plasmón de superficie localizado se debe a la oscilación de la

nube electrónica de las nanopartículas (ver figura 45) y provoca un aumento en la absorción y dispersión de la luz cuando se dan las condiciones de resonancia, modificando la señal de luz transmitida. En cualquiera de los dos casos, la frecuencia de resonancia depende del tamaño, separación y la forma de las nanoestructuras (agujeros o nanopartículas) y como ocurría con la tecnología SPR, es sensible a la presencia de moléculas adheridas en la superficie.

Las nanopartículas de plata podrían encontrar aplicación en biosensores basados en la tecnología LSPR. Para estudiar su viabilidad se preparará una muestra utilizando un sustrato de vidrio, que se recubrirá con una capa muy fina de plata, para mantener la transparencia, con un proceso de magnetron sputtering y a continuación se depositarán las nanopartículas.

El primer paso es determinar la sensibilidad de esta configuración, para eso se hace una prueba en “bulk”, es decir, se pone la muestra en contacto con medios de diferente índice de refracción (agua y disoluciones de agua e isopropanol) y se analizan los desplazamientos de la señal que permitirían determinar la sensibilidad del sensor.

Para el estudio del sensor se hará uso de un microscopio óptico de transmisión que lleva instalado un espectrómetro óptico.

6.2.2 Preparación de la muestra

Debido a las características de la tecnología LSPR a transmisión, el sustrato debe ser transparente, es por eso que en este caso se utilizaron portamuestras de vidrio en lugar de las obleas de silicio usadas en el estudio del proceso.

En total se usaron tres muestras. Previo a depositarlas en la máquina, se les realizó un recubrimiento de plata de unos pocos nanómetros de espesor mediante magnetron sputtering. Este recubrimiento, sigue permitiendo el paso de luz pero ayudará a mejorar la señal recibida por el sensor. La capa se obtuvo aplicando una potencia de 100 W y con una sola pasada de la muestra por delante del blanco.

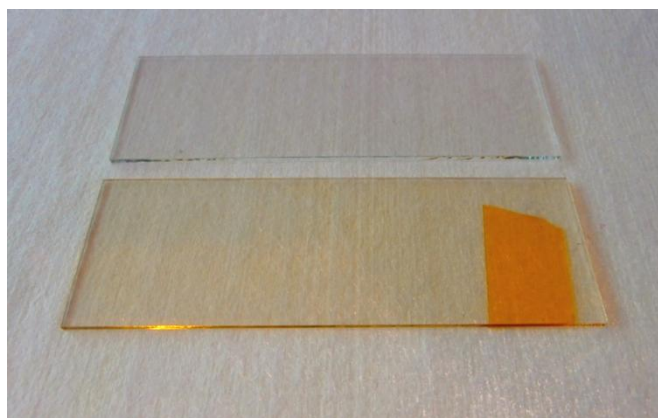


Figura 49: Comparación entre portamuestras sin tratamiento y con capa de plata

La deposición de las nanopartículas se llevó a cabo en dos de las muestras conservando los mismos valores en las magnitudes de influencia, aunque con diferentes tiempos de proceso. Estos datos quedan recogidos en la siguiente tabla:

Nº muestra	Tiempo (s)	Ar flow (sccm)	He flow (sccm)	Intensidad (A)	Potencia (W)	Posición Nanogen (mm)
1	10	50	15	0,05	16,62	95
2	30	50	15	0,05	16,26	95

Tabla 15: Valores de proceso para la deposición de nanopartículas de plata sobre la muestra sensor

6.2.3 Análisis de la sensibilidad

El ensayo consistirá en determinar el espectro de luz transmitida a través de la muestra y diferentes disoluciones depositadas sobre ella. El primer paso será por tanto, idear un método que permita recubrir de forma homogénea parte de la superficie con el fluido y que permita el cambio de disolución de forma sencilla. Para ello se coloca una película, adhesiva a la presión (PSA) por ambas caras, con una hendidura en forma de canal y a continuación otra película de policarbonato con dos orificios que coinciden con los extremos del canal y que serán la entrada y la salida del fluido. Obviamente, ambas películas son transparentes.



Figura 50: Lámina de PSA (abajo) y de policarbonato (arriba)

A continuación se sitúa la muestra ya cubierta sobre una celda que nos permitirá manipularla con mayor facilidad. Esta celda cuenta además con un sistema para facilitar la entrada y salida del fluido y que consiste en dos cabezales que van roscados a la celda y que contienen sendas boquillas que conectan con la entrada y salida del canal respectivamente.



Figura 51: Celda utilizada en el ensayo. Se puede apreciar la entrada (blanco) y la salida (negro)

La celda se sitúa en un microscopio óptico de transmisión dotado de un espectrómetro.

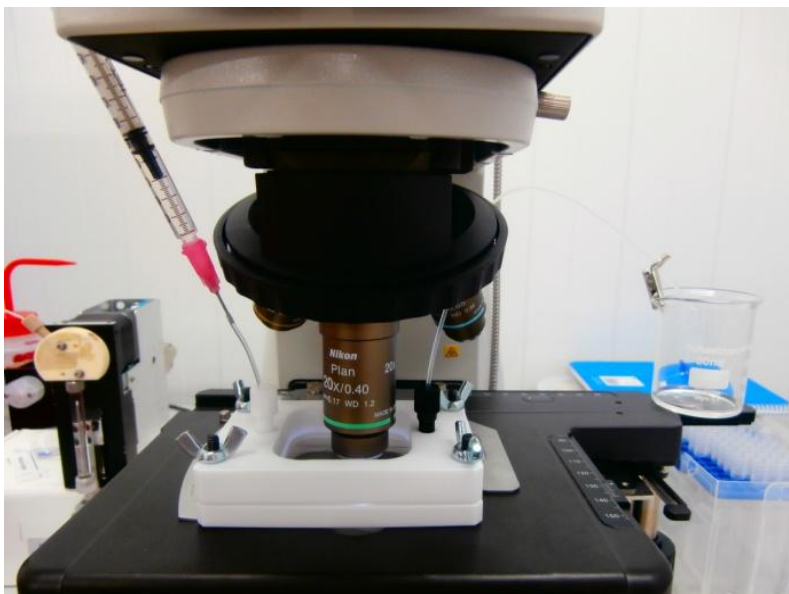


Figura 52: Dispositivo del ensayo compuesto por un microscopio óptico de transmisión sobre el cual va montada la celda, los conductos de entrada y salida del fluido y el recipiente de recogida

El fluido se introduce en la celda mediante una jeringuilla, procurando que entre la menor cantidad de aire posible, pues la presencia de burbujas puede alterar el índice de refracción. Una vez han finalizado las lecturas para una disolución, ésta se elimina inyectando aire y se terminan de limpiar los restos al introducir la nueva disolución.

Para el ensayo se utilizaron diferentes disoluciones de isopropanol en agua. Comenzando con agua pura y aumentando la concentración del alcohol en un 25% hasta alcanzar el 100% de dicha sustancia. En la siguiente tabla quedan recogidos los valores del índice de refracción para el agua y las distintas soluciones de IPA:

Solución IPA	Índice de refracción
0% (H ₂ O)	1,3330
25%	1,3515
50%	1,3660
75%	1,3746
100%	1,3773

Tabla 16: Índices de refracción para el agua y distintas soluciones de isopropanol en agua

6.2.4 Resultados

En primer lugar se determinó el espectro de la muestra recubierta únicamente por la capa de plata, que será utilizado como espectro de referencia. Esta medición se hizo al aire.

A continuación se fueron introduciendo las distintas disoluciones, en sentido ascendente con respecto a la proporción de alcohol. Para cada uno de los casos, se tomaron tres medidas a lo largo del canal, para determinar la variabilidad. Los resultados de transmisión para los dos sensores se muestran a continuación. Conviene comentar que únicamente se han reproducido los casos más extremos, es decir, muestra al aire y con una disolución del 100% de alcohol, ya que a priori esta comparativa es la que presenta mayor diferencia en el índice de refracción. Por otro lado también se ha incluido el espectro de la capa de plata, a fin de observar el efecto que producen las nanopartículas.

Muestra 1: tiempo de proceso 10 segundos

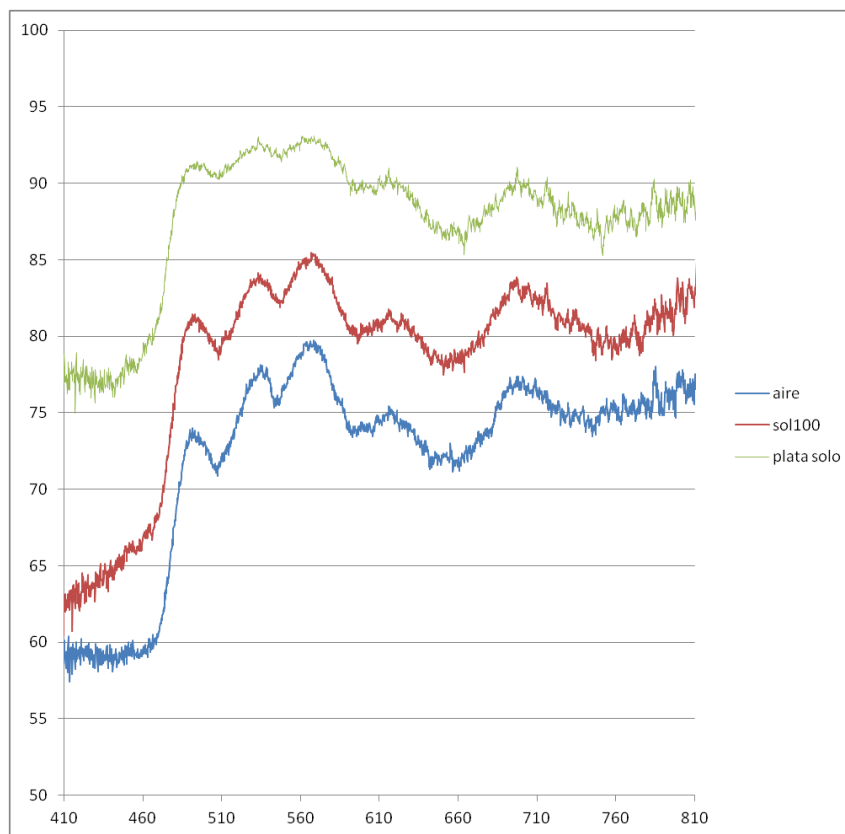


Figura 53: Espectros de emisión de la primera muestra

Muestra 2: tiempo de proceso 30 segundos

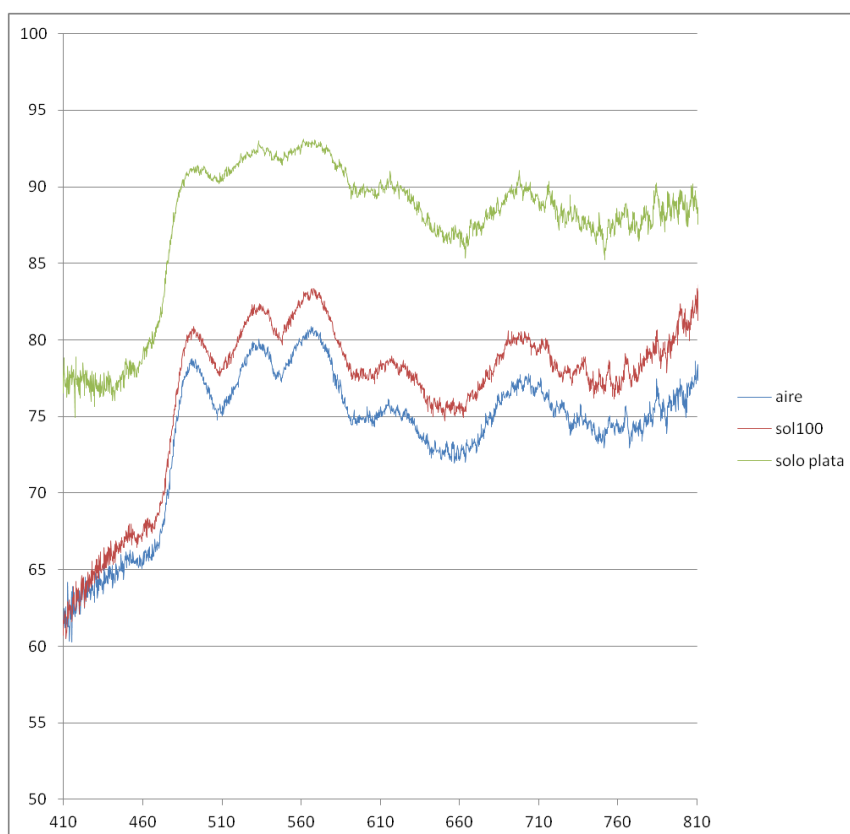


Figura 54: Espectros de emisión de la segunda muestra

De acuerdo con los resultados obtenidos para ambas muestras, el efecto de las nanopartículas se manifiesta en picos y valles más pronunciados para las longitudes de onda comprendidas entre los 500 y 600 nanómetros. La formación de picos más pronunciados es un efecto beneficioso, porque permite identificar y cuantificar los desplazamientos de los máximos de manera más sencilla. Por otro lado, se aprecia un ligero desplazamiento hacia el rojo de unos pocos nanómetros de la curva correspondiente al isopropanol con respecto a la curva obtenida para el aire. En cualquier caso, este desplazamiento es muy pequeño teniendo en cuenta la diferencia de sus índices de refracción (1,37 del isopropanol frente a 1 del aire). El uso de nanopartículas de plata en biosensores requiere, por tanto, de una mayor optimización para mejorar la resolución de las lecturas.

7. Conclusiones

La técnica ha demostrado ser viable y cumple con el objetivo marcado inicialmente, obtener nanopartículas aisladas de plata de manera controlada. El diámetro medio de las nanopartículas depositadas ha sido de 10 ± 3 nanómetros, con un tamaño mínimo de 2 nm y un tamaño máximo de 17 nm.

Se ha analizado la influencia de los principales parámetros de proceso:

- Argón:

Aumentar el flujo de argón provoca un aumento de la tasa de deposición de nanopartículas, debido a que el fenómeno de sputtering se intensifica, aumentando la cantidad de nanopartículas sintetizadas. Se comprueba que existe un valor óptimo de flujo de argón de 40 sccm, donde se observa un máximo en la cantidad de nanopartículas de plata sintetizadas. A partir de este punto el número de nanopartículas comienza a disminuir, debido a la reducción del recorrido libre medio por el alto número de átomos en la cámara, que dificulta el paso de las nanopartículas de una cámara a otra.

- Helio:

Se ha comprobado que el helio es el parámetro que mayor influencia tiene. La presencia de helio en la cámara de agregación favorece y el arrastre de las nanopartículas de la cámara principal observando un aumento significativo de las nanopartículas para flujos de hasta 15 sccm. Para flujos mayores, el proceso parece estabilizarse y las muestras presentan el mismo aspecto.

- Potencia:

La potencia aplicada presenta un punto de inflexión entre los valores de 15 y 24 watios (0,05 y 0,08 amperios de intensidad de corriente), por debajo del cual se obtienen mayores densidades de nanopartículas y donde un aumento de la potencia se traduce en un aumento de la cantidad de material depositado. Por encima de ese valor el número de nanopartículas depositadas decrece y la tendencia se torna negativa, con un número cada vez menor de nanopartículas a medida que aumenta la potencia.

- Longitud de agregación:

La longitud de agregación de la cámara no tiene ninguna influencia sobre la densidad de nanopartículas depositadas.

- Evolución en el tiempo:

Se comprueba que la síntesis de nanopartículas en función del tiempo presenta un comportamiento asintótico. Se observa un incremento significativo en los primeros segundos del ensayo, mientras que a medida que aumenta el tiempo de deposición, el incremento en densidad de nanopartículas es menor, aumentando sin embargo el tamaño de las

nanopartículas. Esto es debido a que gran parte de la superficie ya contiene nanopartículas y a que la mayor parte de las nuevas nanopartículas que van llegando empiezan a aglomerarse con las que ya se encontraban en el sustrato, mientras que las que aterrizan sobre zonas limpias son cada vez menos.

- Repetitividad:

Existe una cierta variabilidad, aunque se encuentra limitada a ensayos pertenecientes a diferentes grupos y por tanto, separados por un espacio importante de tiempo. Dentro de cada batería de ensayos, enfocados a estudiar cada uno de los parámetros y realizados dentro de un espacio de unos pocos días, no se han apreciado resultados anómalos, han demostrado ser coherentes con la teoría. Al no darse entre experimentos del mismo grupo, no afecta a las tendencias descubiertas en cada uno de los parámetros. Esta variabilidad se atribuye a factores relacionados con la refrigeración del cátodo.

- Validación:

Se ha realizado exitosamente la validación de las nanopartículas de plata depositadas mediante la fuente de agregados en la fabricación de sensores LSPR, aunque aún se requiere una mejor optimización.

El estudio realizado demuestra la viabilidad industrial de la síntesis de nanopartículas mediante fuente de agregados.

8. Bibliografía

- [1] ISO (2015) *Nanotechnologies Vocabulary Part 2: Nano-objects*. ISO/TS 80004-2:2015
- [2] CRUZ, D.A.; RODRÍGUEZ, M.C.; LÓPEZ, J.M.; HERRERA, V.M.; ORIVE, A.G.; CREUS, A.H., *Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda*. Avances en Ciencias e Ingeniería, **3** 67-78 (2012)
- [3] RODRÍGUEZ, J.A.; FERNÁNDEZ GARCÍA, M.; *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. JohnWiley & Sons, Inc.. Hoboken, New Jersey 2007
- [4] MEHTA, D.; MAZUMDAR, S.; SINGH, S.K., *Magnetic Adsorbents for Water/Wastewater- A review*. Journal of Water Process Engineering **7** 244-265 (2015)
- [5] PAPAETHIMIOU, P.; IOANNIDES, T.; VERYKIOS, X.E. *Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental **13** 175-184 (1997)
- [6] VESERA, G.; ZIAUDDINA, M.; SCHMIDTA, L.D., *Ignition in alkane oxidation on noble-metal catalyst*. Catalysis Today **47** 219-228 (1999)
- [7] BURCH, R.; CRITTLE, D.J.; HAYES, M.J., *C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts*. Catalysis Today **47**, 229 (1999)
- [8] ARYAFAR, M.; ZAERA, F., *Kinetic study of the catalytic oxidation of alkanes over nickel, palladium, and platinum foils*. Catalysis Letters **48** 173-183 (1997)
- [9] LIOTTA L.F., *Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals*. Applied Catalysis B: Environmental **100** 403–412 (2010)
- [10] BUCHNEVAA, O.; ROSSETTIA, I.; AND KRYUKOV, A., *Perovskite-Like Catalysts for the Catalytic Flameless Combustion of Methane*. Catalysis in Industry **4** 121-128 (2012)
- [11] ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z.; LI, J, *Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis*. ACS Catalysis **4** 2917-2940 (2014)
- [12] VERBRUGGEN S.W., *TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **24** 64–82 (2015)
- [13] AL-AZAWI, M.A.; BIDIN, N.; BOUOUDINA, M.; MOHAMMAD, S.M., *Preparation of gold and gold–silver alloy nanoparticles for enhancement of plasmonic dye-sensitized solar cells performance*. Solar Energy **126** 93–104 (2016)
- [14] GIANGREGORIO, M.M.; LOSURDO, M.; BIANCO G.V.; DILONARDO, E.; CAPEZZUTO, P.; BRUNO G., *Synthesis and characterization of plasmon resonant gold nanoparticles and graphene for photovoltaics*. Materials Science and Engineering B **178** 559–567 (2013)

- [15] JIN WOO, Y.; KEUM HWAN PARK, O. OK PARK, DONG HWAN WANG, *Dispersion control of Ag nanoparticles in bulk-heterojunction for efficient organic photovoltaic devices*. Organic Electronics **16** 118–125 (2015)
- [16] RANGANATHAN, K.; WAMWANGI, COVILLE, N.J., *Plasmonic Ag nanoparticle interlayers for organic photovoltaic cells: An investigation of dielectric properties and light trapping*. Solar Energy **118** 256–266 (2015)
- [17] KISLOV, D.A., *Effect of plasmonic silver nanoparticles on the photovoltaic properties of Graetzel solar cells*. Physics Procedia **73** 114-120 (2015)
- [18] Manzano, M.; Vizzinia, P.; Jia, K.; Adam, P.M.; Ionescub, R.E; *Development of localized surface plasmon resonance biosensors for the detection of Brettanomyces bruxellensis in wine*. Sensors and Actuators B **223** 295–300 (2016)
- [19] Jung, L.S.; Campbell, C.T.; Chinowsky, T.M.; Mar, M.N.; and Yee, S.S; *Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films*. Langmuir **14** 5636-5648 (1998)
- [20] LU, P.J.; HUANG, SC.; CHEN, YP.; CHIUUEH, LC.; YANG-CHIH SHIH, D., *Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics*. Journal of Food and Drug Analysis **23** 587-594 (2015)
- [21] YANG, Y.; YU, C., *Advances in silica based nanoparticles for targeted cancer therapy*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine (2015)
- [22] PAPASANI, M.R.; WANG, G.; HILL, R.A., *Gold nanoparticles: the importance of physiological principles to devise strategies for targeted drug delivery*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine **8** 804–814 (2012)
- [23] TIETZE, R.; ZALOGA, J.; UNTERWEGER, H.; LYER, S.; FRIEDRICH, R.P.; JANKO, C.; PÖTTLER, M., DÜRR, S.; Alexiou, C., *Magnetic nanoparticle-based drug delivery for cancer therapy*, Biochemical and Biophysical Research Communications **18** 463-470 (2015)
- [24] ESTELRICH, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J.; BUSQUETS, M.A.; *Nanoparticles in magnetic resonance imaging: from simple to dual contrast agents*, International Journal of Nanomedicine **10** 1727-1741 (2015)
- [25] CHARITIDIS, C.A.; GEORGIOU, P.; KOKLIOTI, M.A.; TROMPETA, A.F.; MARKAKIS, V., *Manufacturing nanomaterials: from research to industry*. Manufacturing Review **1** 11 (2014)
- [26] WANG L.D.; KWOK H.S., *Pulsed laser deposition of organic thin films*. Thin Solid Films 363 58-60 (2000)
- [27] CHRISEY, D. B.; PIQUÉ, A.; MCGILL, R. A.; HORWITZ, J. S; RINGEISEN, B. R.; BUBB, D. M.; WU, P. K., *Laser Deposition of Polymer and Biomaterial Films*. Chemical Reviews **103** 553–576 (2003)
- [28] CHRISTEN, H.M., *Pulsed Laser Deposition of YBa₂Cu₃O_{7-δ} for coated Conductor Applications: current Status and Cost Issues*. Second-Generation HTS Conductors. Amit Goyal pp 59-79 (2005)

- [29] LU K. *Nanoparticulate Materials. Synthesis, Carachterization and Processing*. JohnWiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey 2013
- [30] MATTOX, D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Inc. Oxford, UK 2010
- [31] NALWA, H.S. *Handbook of thin Film Materials. Volumen 5. Nanomaterials and thin Films*. Academic Press. 417
- [32] SHELEMIN, A.; KYLIAN, O.; HANUŠ, J.; CHOUKOUROV, A.; MELNICHUK, I.; SEROV, A.; SLAVÍNSKA, D.; BIEDERMAN, H., *Preparation of metal oxide nanoparticles by gas aggregation cluster source*, Vacuum **120** 162-169 (2015)
- [33] WEGNER, K.; PISERI, P.; VAHEDI TAFRESHI, H.; MILANI, P., *Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology*. Journal of Physics D: Applied Physics **39** (2006)
- [34] GRANQVIST, C.G.; BUHRMAN, R.A., *Ultrafine metal particles*. Journal of Applied Physics **47** 2200 (1976)
- [35] SATTLER, K.D., *Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes*. Taylor & Francis Group. Boca Ratón, USA 2010
- [36] Introduction to Atomic Force Microscopy: Theory, Practice, Applications, P. West, 2006
- [37] LLAMOSA PEREZ, D.; MARTÍNEZ, L.; HUTTEL, Y., *Multiple Ion Cluster Source for the Generation of Magnetic Nanoparticles: Investigation of the Efficiency as a Function of the Working Parameters for the Case of Cobalt*, Dataset Papers in Science (2014)
- [38] GRACIA-PINILLA, M.; MARTÍNEZ, E.; SILVA VIDAURRI, G.; PÉREZ-TIJERINA, E., *Deposition of Size-Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation*. Nanoscale Research Letters **5** 180-188 (2010)
- [39] ALZUETA, K., *Puesta a punto de un equipo para la fabricación de nanopartículas metálicas mediante magnetron sputtering* Universidad Pública de Navarra (2015)